

DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND II.

I. *Ueber den Randwinkel und die Ausbreitung
von Flüssigkeiten auf festen Körpern;
von G. Quincke.*

§. 1.

Einleitung.

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich die Capillari-
täterscheinungen an der gemeinschaftlichen Oberfläche
zweier Flüssigkeiten untersucht und die Capillarconstante
oder Spannung α_{12} dieser gemeinschaftlichen Oberfläche
mit verschiedenen Methoden gemessen.

Die Flüssigkeitstheilchen selbst wurden als leicht be-
weglich angesehen und angenommen, dass der Gleich-
gewichtszustand sehr schnell eintrat.

Natürlich ist dies nur angenähert der Fall. Der
Gleichgewichtszustand wird um so langsamer eintreten, je
zäher die betreffenden Flüssigkeiten oder je grösser die
Reibung der Flüssigkeitstheilchen gegen einander ist, sowohl
derselben Flüssigkeit als auch der Theilchen der verschiede-
nen Flüssigkeiten gegen einander. Der Verlauf der Erschei-
nungen selbst kann hierdurch wesentlich modificirt werden.

Denkt man sich mehrere Flüssigkeiten in Berührung
mit einander, z. B. einen linsenförmigen Wassertropfen
auf Oel oder Quecksilber, und erkaltet dieselben allmäh-
lich, so wird das Wasser schliesslich erstarren. Die An-
ziehung der Oel- und Quecksilbertheilchen zu den Theil-
chen des starren Wassertropfens wird nur unbedeutend
von der Anziehung verschieden sein, welche auf die Theil-

1) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 1—89. 1870.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. II.

chen des flüssigen Wassertropfens ausgeübt wurde. Die gemeinschaftliche Oberfläche von Oel oder Quecksilber gegen Wasser wird ähnliche Eigenschaften haben, mag das Wasser flüssig oder fest sein, und in der gemeinschaftlichen Oberfläche von Oel und Eis muss eine ähnliche Oberflächenspannung α_{12} vorhanden sein, wie an der gemeinschaftlichen Oberfläche von Oel und Wasser oder von Quecksilber und Wasser.

Ausserdem wird vielleicht auch die leichte Verschiebbarkeit der Oel- oder Quecksilbertheilchen gegen einander, und besonders gegen die jetzt unbeweglicher oder fest gewordenen Wassertheilchen sich geändert haben.

Eine ähnliche Betrachtung wie für flüssiges und festes Wasser lässt sich auch für andere Körper in flüssigem und festem Zustande anstellen, und man erhält also den allgemeinen Satz:

In der gemeinschaftlichen Grenzfläche einer Flüssigkeit 2 und eines festen Körpers 1 ist eine Oberflächenspannung α_{12} anzunehmen, wie in der gemeinschaftlichen Grenze zweier Flüssigkeiten.

Diese Oberflächenspannung wird dieselbe sein innerhalb der Flüssigkeit und innerhalb des festen Körpers, sobald nur die Theilchen unmittelbar an der gemeinschaftlichen (geometrischen) Grenze beider Körper sich befinden. Bei dem festen Körper, dessen Theilchen schwer gegen einander verschiebbar sind, wird die Oberflächenspannung nur unter besonderen Umständen wahrzunehmen sein; leichter bei der Flüssigkeitsschicht, die an die Oberfläche des festen Körpers grenzt.

Es wäre also, um auf den obenerwähnten speciellen Fall zurückzukommen, nicht bloß in der an Quecksilber grenzenden capillaren Oberfläche des festen Wassertropfens eine capillare Oberflächenspannung anzunehmen, sondern auch in der freien, an Luft grenzenden Oberfläche des festen Wassertropfens, welche für alle Punkte der freien Oberfläche denselben Werth hätte und unabhängig von der geometrischen Gestalt derselben sein müsste.

Die Flüssigkeitsschicht der gemeinsamen Grenzfläche eines festen Körpers 1 und einer Flüssigkeit 2 verhielte sich dann wie eine gespannte Membran mit der in allen Punkten constanten Oberflächenspannung α_{12} .

Die Wirkung der Theilchen des festen Körpers auf ein Flüssigkeitstheilchen des Punktes P ist so, als ob in der freien, von Luft begrenzten Oberfläche des festen Körpers 1 eine constante Oberflächenspannung α_1 wirkte, unabhängig von der geometrischen Gestalt derselben, welche für alle Flüssigkeitstheilchen P der Schnittlinie der capillaren Oberfläche denselben Werth hat.

Die von mir früher¹⁾ aufgestellten Gesetze über die gemeinschaftliche Oberfläche zweier oder dreier mit einander in Berührung gebrachter Flüssigkeiten würden hiernach, wenn vorstehende Betrachtungen richtig wären, auch auf den Fall ausgedehnt werden können, wo die eine Flüssigkeit durch einen festen Körper ersetzt ist.

Schneiden sich drei gemeinschaftliche Oberflächen eines Körpers 1 und zweier Flüssigkeiten 2 und 3 in einer (krummen) Linie, so wirken auf ein Massentheilchen P der Schnittlinie 3 Kräfte, welche in der Normalebene des betreffenden Curvenelementes P der Schnittlinie liegen. Diese Kräfte sind gleich den Capillarconstanten oder Oberflächenspannungen der 3 capillaren Oberflächen und im Gleichgewicht, sobald die Gleichung erfüllt ist.

$$(1) \quad \frac{\alpha_{12}}{\sin w_3} = \frac{\alpha_{31}}{\sin w_2} = \frac{\alpha_{23}}{\sin w_1}.$$

In dieser Gleichung bezeichnen w_3, w_2, w_1 die Winkel, welche die im Punkte P sich schneidenden Meridianelemente der krummen capillaren Oberflächen, deren Richtung mit der Richtung der Kräfte α_{12}, α_{23} und α_{31} zusammenfällt, unter einander einschliessen. α_{12} bedeutet die Oberflächenspannung oder Capillarconstante der gemeinschaftlichen Oberfläche des festen Körpers 1 und der Flüssigkeit 2 etc.

1) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 58—59. 1870.

Construirt man ein Dreieck (Taf. IV Fig. 1e), dessen 3 Seiten proportional den Capillarconstanten oder Oberflächenspannungen der gemeinsamen Grenzflächen des festen Körpers 1 und der beiden Flüssigkeiten 2 und 3 sind, welche in einem Punkte P zusammentreffen, so geben die Aussenwinkel dieses Dreiecks die Randwinkel der betreffenden Oberflächen für diesen Punkt P .

Das Dreieck ist nur möglich und hat nur reelle Aussenwinkel, wenn die Summe zweier Seiten grösser als die dritte ist. d. h.:

$$(2) \quad a_{12} < a_{31} + a_{23}.$$

Ist diese Beziehung nicht erfüllt, so findet eine Ausbreitung der einen Flüssigkeit an der Oberfläche des festen Körpers statt.

Nennt man θ_3 den spitzen Randwinkel, den die gemeinschaftliche Oberfläche der beiden Flüssigkeiten mit der gemeinschaftlichen Oberfläche des festen Körpers und der Flüssigkeit 3 bildet, so ist:

$$(3) \quad \cos \theta_3 = \frac{a_{31}^2 + a_{23}^2 - a_{12}^2}{2 a_{31} a_{23}}.$$

Da die Grössen a_{31} , a_{23} und a_{12} unabhängig von der geometrischen Gestalt der Oberflächen sind, und nur von der Natur der Flüssigkeiten 2 und 3 und des festen Körpers 1 abhängen, so ist auch der Randwinkel θ_3 von der geometrischen Gestalt der Oberflächen des festen Körpers und der Flüssigkeiten unabhängig, für alle Punkte der Schnittlinie der 3 Grenzflächen constant und nur durch die Natur des festen Körpers und der Flüssigkeiten bestimmt.

Es bildet also z. B. die gemeinschaftliche Oberfläche von Quecksilber und Wasser oder Luft denselben Randwinkel mit der festen Wand einer cylindrischen Glasröhre, wie die Oberfläche eines Quecksilbertropfens in Wasser oder Luft mit einem Planglas, welches denselben trägt.

Der bekannte zweite Hauptsatz der Capillaritätstheorie über die Constanz des Randwinkels ist nur ein specieller

Fall des ebenerwähnten (wenn nämlich die Flüssigkeit 3 Luft ist) und wurde, beiläufig bemerkt, zuerst von Thomas Young¹⁾ mit einer der vorstehenden ähnlichen Betrachtung gefunden.

Bringt man die Flüssigkeiten, wie das häufig der Fall ist, in Berührung mit festen Körpern, welche continuirlich gekrümmte Flächen ohne scharfe Ecken und Kanten haben, z. B. in eine Glasröhre oder auf eine ebene Platte, so wirken die Oberflächenspannungen der gemeinschaftlichen Oberflächen des festen Körpers und der Flüssigkeiten 2 und 3 sich entgegen.

Nennt man θ_3 den spitzen Randwinkel, den die nach innen gerichteten Normalen des festen Körpers 1 und der freien Oberfläche der Flüssigkeit 2 mit einander einschliessen, so ist Gleichgewicht, sobald:

$$(4) \quad \alpha_{13} = \alpha_{12} + \alpha_{23} \cos \theta_3$$

oder den Index 3 fortgelassen:

$$(5) \quad \cos \theta = \frac{\alpha_1 - \alpha_{12}}{\alpha_2}$$

(vgl. Taf. IV Fig. 1f).

Der Randwinkel θ ist 0° , die Flüssigkeit breitet sich an der Röhrenwand aus und benetzt dieselbe, sobald:

$$(6) \quad \alpha_1 - \alpha_{12} \geq \alpha_2.$$

Für den Fall, dass die Luft durch eine Flüssigkeit 3 ersetzt ist, würde die Bedingung der Ausbreitung sein:

$$(6a.) \quad \alpha_{13} - \alpha_{12} \geq \alpha_{23}.$$

Die im Vorstehenden entwickelte Theorie soll im Folgenden mit der Erfahrung verglichen werden.

1) Thom. Young, lectures on natural philosophy. II. p. 658. 1807. Young works I. p. 459 sqq. (Encyclop. Britt. 1816.)

§. 2.

Der Randwinkel einer freien Flüssigkeitsoberfläche müsste derselbe sein bei flachen Luftblasen unter einer ebenen Glasplatte und bei Flüssigkeiten, die in Capillarröhren aus demselben Material aufgestiegen sind.

Aus der ganzen Höhe K und dem verticalen Abstand $(K - k)$ von Kuppe und Bauch einer flachen Luftblase in einer Flüssigkeit 2 vom specifischen Gewicht σ unter einer ebenen Glasplatte ergibt sich (abgesehen von einer kleinen, vom Durchmesser der Luftblase abhängigen Correction) die Cohäsion α und der Randwinkel θ durch die Gleichungen:

$$(7) \quad \alpha = (K - k)^2 \frac{\sigma}{2},$$

$$(8) \quad \cos \frac{\theta}{2} = \frac{K}{K - k} \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Nennt man h die mittlere Steighöhe und ϑ den Randwinkel derselben Flüssigkeit in einer Glasröhre vom Radius r , so ist:

$$(9) \quad (\alpha) = \alpha \cos \vartheta = \frac{r h \sigma}{2}$$

oder durch Division der Gleichungen (9) und (7):

$$(10) \quad \cos \vartheta = \frac{(\alpha)}{\alpha} = \frac{r h}{(K - k)^2}.$$

Bestehen Platte und Röhren aus derselben Glassorte, so müssten gleiche Werthe des Randwinkels θ und ϑ aus den Gleichungen (8) und (10) gefunden werden.

Ich habe früher¹⁾ für eine Reihe einfacher Flüssigkeiten zu derselben Zeit die Höhen flacher Luftblasen unter einem Planglas und die Erhebung in frischgezogenen gläsernen Capillarröhren gemessen. Es ergeben sich dann folgende Werthe des Randwinkels:

1) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 15. 1870.

Tabelle 1.

Flüssigkeit.	Spec. Gew.	Cohäsion.	Luftblasen.	Capillar- röhren.
			Randwinkel.	
	σ	α	θ	ϑ
Wasser	1.	^{Mgr.} 8.253	25° 32'	28° 48'
Olivenöl	0.9136	3.760	21° 50'	29° 34'
Schwefelkohlenstoff	1.2687	3.274	32° 16'	(< 0°)
Steinöl	0.7977	3.233	36° 20'	37° 28'
Chloroform	1.4878	3.120	—	28° 50'
Terpentinöl	0.8867	3.033	37° 44'	24° 14'
Alkohol	0.7906	2.599	25° 12'	30° 35'

Abgesehen von Schwefelkohlenstoff, wo ein unmöglicher Werth des Randwinkels in der Capillarröhre gefunden wird, stimmen die nach beiden Methoden gefundenen Werthe des Randwinkels im allgemeinen überein.

Dasselbe Resultat erhielt ich bei wässerigen Salzlösungen und Alkohol, für welche ich aus zahlreichen Versuchen die mittleren Werthe des Randwinkels θ bei Luftblasen und ϑ bei Capillarröhren in den letzten beiden Spalten der Tabelle XI einer früheren Abhandlung¹⁾ zusammengestellt habe. Dieselben schwanken meist zwischen 20° und 30°.

Grössere Unterschiede von θ und ϑ zeigen sich nur bei Lösungen von KCl, MgCl₂, CuSO₄, NaNO₃, KNO₃ und besonders bei kohlensaurem Kali.

Wenn diese Unterschiede auch in zufälligen Verunreinigungen ihren Grund haben können, so schien es mir doch wünschenswerth, statt jener gelegentlichen Bestimmungen auch directe Messungen des Randwinkels durchzuführen, umsomehr, als sich bei den letzteren eine viel grössere Genauigkeit erreichen lässt.²⁾

1) Pogg. Ann. CLX. p. 371—374. 1877.

2) Bei Quecksilber und durchsichtigen Substanzen ist die schon früher von mir angegebene Methode mit zwei Reflexionen vorzuziehen

§. 3.

Um den spitzen Randwinkel θ direct zu messen, den das letzte Element einer freien Flüssigkeitsoberfläche mit der ebenen Fläche eines festen Körpers bildet, benutzte ich folgende Reflexionsmethode.

Aus einem reinen frisch vor der Lampe gezogenen Glasfaden wurde ein kleiner Heber gebogen, die Enden mit einem reinen Glasmesser abgeschnitten und der Heber in ein Glas gesetzt, das auf einer reinen horizontalen Spiegelglasplatte G_1 stand. Bestreicht man das Knie des Hebers mit einer kleinen Alkoholflamme, so stellt sich der eine Schenkel des Hebers genau vertical.

Wird das Glas mit Flüssigkeit gefüllt, so steigt dieselbe durch Capillarattraction in dem Glasfaden bis zur Biegung in die Höhe und an der durch scharfe Ränder begrenzten Oeffnung des verticalen Heberrohrs (Taf. IV Fig. 1a) bilden sich Flüssigkeitstropfen mit reiner Oberfläche. Das Volumen dieser Tropfen ist nahezu unabhängig von der Geschwindigkeit, mit welcher die Tropfen entstehen, und gleich der halben specifischen Cohäsion α^2 der betreffenden Flüssigkeit multiplicirt mit der Peripherie der Röhrenwand, an der die Tropfen sich bilden.

In den meisten Fällen entstehen die Tropfen an der äusseren Wand des Heberrohrs, so dass man durch passende Wahl der Länge, des inneren und äusseren Durchmessers des Glasfadens (gewöhnlich 0.5 bis 1 Mm.) die Tropfen von passender Grösse in Intervallen von etwa 1 bis 30 Secunden einander folgen lassen kann.

Durch Verschieben einer horizontalen Glasplatte unter der Heberöffnung konnte man die Tropfen an verschiedenen Stellen der Platte auffallen lassen, so dass die

(Pogg. Ann. CV. p. 40. 1858). Die schon damals beobachteten Aenderungen des Randwinkels glaube ich zum grössten Theil dem Einfluss der Fettdämpfe zuschreiben zu müssen, die sich in dem damals benutzten, luftleer gepumpten Apparat verbreiteten.

Flüssig
gem R

Ta

Es kon
ander

von ein

oberem

streifen

libelle

horizon

Di

horizon

der ein

aus lei

Dioptr

B

2 Mm

Mittel

V

entste

der k

tirten

das en

ner, j

Dreht

AR_2

fläche

Bild

vertic

genau

dann

ebene

letzte

sobal

Able

durch

Flüssigkeit flache Kugelsegmente mit scharfem kreisförmigem Rande bildete.

Taf. IV Fig. 1a zeigt die dabei benutzte Vorrichtung. Es konnten gleichzeitig mehrere Flüssigkeiten neben einander Tropfen bilden. Die unbenutzten Tropfen wurden von einem viereckigen Glastrog aufgefangen, auf dessen oberem abgeschliffenen Rand ein schmaler Spiegelglasstreifen G_2 lag, der als Tisch diente. Mit einer Dosenlibelle und kleinen Holzkeilen wurde dieser Tisch genau horizontal gestellt.

Die Glasplatte wurde dann mit den Tropfen auf eine horizontale rechteckförmige Spiegelglasplatte gesetzt, neben der eine verticale Kreistheilung mit einem drehbaren Arm aus leichtem Schilfrohr von 350 Mm. Länge und einem Diopter aus schwarzem Papier aufgestellt war.

Bei der Drehung beschrieb die Diopteröffnung von 2 Mm. Durchmesser einen verticalen Kreis, in dessen Mittelpunkt sich der scharfe Rand des Tropfens befand.

Von einer mehrere Meter entfernten Lichtflamme L entstehen durch Reflexion an der ebenen Glasfläche und der krummen Tropfenoberfläche zwei Bilder, den reflectirten Strahlen AR_1 und AR_2 (Taf. IV Fig. 1b) entsprechend; das erste von natürlicher Grösse, das zweite um so kleiner, je stärker die Flüssigkeitsoberfläche gekrümmt ist. Dreht man den Arm mit dem Diopter über die Lage AR_2 hinaus, in der noch das letzte Element der Tropfenfläche Licht reflectirt, so verschwindet plötzlich das kleine Bild der Lichtflamme, und diese Stellung wird an der verticalen Kreistheilung mit einem Nonius bis auf Minuten genau abgelesen. Man muss den Arm mit dem Diopter dann um den Winkel 2θ zurückdrehen, um das von der ebenen Fläche reflectirte Flammenbild zu erhalten. Die letztere Stellung wird ein für allemal bestimmt, und nur, sobald es nöthig scheint, controlirt, so dass eine einzige Ablesung zur Bestimmung des Randwinkels θ genügt.

Die Genauigkeit dieser ersten Methode liesse sich durch Anbringung eines Fernrohrs leicht noch vergrössern,

doch habe ich den Apparat in der beschriebenen einfachen Gestalt für mein (freilich weitsichtiges) Auge vollkommen ausreichend gefunden, sobald es sich um Werthe des Winkels θ handelt, die 40° nicht übersteigen.

Für grössere Randwinkel hat die beschriebene Methode die Unbequemlichkeit, dass die Flammenbilder in der stark gekrümmten Tropfenfläche sehr klein und besonders bei Tage schwer wahrzunehmen sind.

Es ist dann bequemer, den Randwinkel nach einer zweiten Methode zu bestimmen, mit einem einfachen Goniometer folgender Construction.

An einem horizontalen Stahldraht AA_1 (Taf. IV, Fig. 1c) von 110 Mm. Länge und 2 Mm. Durchmesser ist mit Kork auf der einen Seite ein Silberspiegel S (versilbertes Spiegelglas) von 30 Mm. Höhe und 15 Mm. Breite, auf der anderen Seite eine verticale, auf Kartenpappe gedruckte Kreistheilung K von 45 Mm. Durchmesser befestigt, die in ganze Grade getheilt ist. Ein Arm BC aus demselben Stahldraht erlaubt, Kreistheilung und Spiegel in der horizontalen Durchbohrung CD eines grossen Korkes zu drehen, der an einem verticalen Glasstab G von 250 Mm. Länge und 8 Mm. Durchmesser mit starker Reibung verschoben werden kann. Zwei diametrale Messingarme MM_1 , die ebenfalls in dem grossen Kork befestigt sind, erlauben, die Drehung bis auf 0.1° abzulesen.

Dass die spiegelnde Fläche S parallel der Drehungsaxe AA_1 steht, lässt sich wie bei einem gewöhnlichen Goniometer durch Drehung um 180° controliren.

Der Spiegel S wurde horizontal neben einer geradlinig begrenzten, horizontalen, grösseren Spiegelplatte G_2 so aufgestellt, dass die Spiegelbilder einer AA_1 parallelen horizontalen Fenstersprosse in beiden zusammenfielen. Auf die horizontale Spiegelplatte G_2 wurde möglichst nahe dem Spiegel S die feste Platte mit dem flachen Tropfen gelegt, für welche der Randwinkel bestimmt werden sollte. Das Auge wurde so lange gesenkt, bis das Spiegelbild der vom Himmelslicht erleuchteten Fensteröffnung in der

krumme
Spiegel
obere F
mit dem

Der
der fre
gemesse
gibt di
vorliege

Ein
auf de

De
grösser
herabfa

Fü
reinen
fand i

B
selben

und e
suches

V
nach
ersetzt

U
höhe

krummen Tropfenfläche gerade verschwunden war, und der Spiegel S mit der Axe AA_1 so lange gedreht, bis der obere Rand des Spiegelbildes der hellen Fensteröffnung mit dem Tropfenrande in einer Höhe erschien.

Der Spiegel steht dann parallel dem letzten Elemente der freien Tropfenoberfläche, und die am Kartenkreise gemessene Drehung aus der ersten Stellung in die zweite gibt direct den spitzen Randwinkel θ mit einer für den vorliegenden Zweck ausreichenden Genauigkeit.

§. 4.

Einfluss von Fallhöhe und Verunreinigungen auf den Randwinkel.

Der Randwinkel θ wird um so kleiner gefunden, je grösser die Höhe h ist, aus der die Tropfen auf die Platte herabfallen.

Für Wasser und eine mit Alkohol, Wasser und einem reinen leinenen Tuche sorgfältig gereinigte Glasplatte fand ich:

$h = 0$ Mm.	20 Mm.	130 Mm.
$\theta = 22^\circ 34'$	$12^\circ 44'$	$7^\circ 13'$

Bei einer anderen besser gereinigten Platte aus demselben Spiegelglase:

$h = 0$ Mm.	10 Mm.	100 Mm.
$\theta = 12^\circ 29'$	$9^\circ 8'$	$5^\circ 54'$

und ein paar Minuten später bei Wiederholung des Versuches an einer anderen Stelle derselben Platte:

$\theta = 16^\circ 49'$	14°	$8^\circ 41'$
-------------------------	------------	---------------

Wurde die Glasplatte durch eine Silberplatte (ein nach dem Martin'schen Verfahren versilbertes Spiegelglas) ersetzt, so war für:

$h = 0$ Mm.	50 Mm.
$\theta = 12^\circ 49'$	$6^\circ 26'$

Unter $h = 0$ ist dabei eine möglichst niedrige Fallhöhe verstanden.

Lässt man den Wassertropfen verdunsten oder nimmt das Wasser theilweise mit einem reinen Glasfaden fort, so bleibt die Berührungsfläche mit der festen Substanz so gut wie ungeändert, der Tropfen wird niedriger und der Randwinkel kleiner.

Da bei grösserer Fallhöhe der Tropfen beim 'Aufschlagen auf die ebene Fläche mehr abgeplattet wird, so erhält dieselbe Flüssigkeitsmasse eine grössere Berührungsfläche mit der festen Substanz. Diese Berührungsfläche behält ihre ursprüngliche Grösse und θ wird zu klein gefunden.

Bringt man zu einem flachen Tropfen neue Flüssigkeit, so wächst die Berührungsfläche langsamer wie die Tropfenhöhe, und der Randwinkel nimmt den Werth wie bei möglichst niedriger Fallhöhe an.

Die folgenden Messungen beziehen sich, falls es nicht ausdrücklich anders angegeben ist, stets auf den Fall einer möglichst niedrigen Fallhöhe oder eines möglichst grossen Randwinkels.

Grösse und Geschwindigkeit, mit der die fallenden Tropfen einander folgen, haben nur geringen Einfluss auf den Randwinkel. Die Abweichungen sind wenigstens nicht grösser, als sie gleiche Tropfen auf derselben möglichst gleichartigen festen Oberfläche zeigen, und betragen selten mehr als 30'.

So fand ich, je nachdem Wasser aus einem weiten oder engen Heberrohr auf frisch gereinigtes schwarzes Glas tropfte:

$$\theta = 6^{\circ} 17' \quad \text{oder} \quad 5^{\circ} 55'.$$

Nachdem das Glas einige Zeit an der Luft gelegen hatte:

$$\theta = 24^{\circ} 7' \quad \text{oder} \quad 25^{\circ} 15'.$$

Ein reiner Glasfaden wurde durchgeschnitten und aus ihm zwei Heber gebogen, so dass sich die Tropfen an den Stellen bildeten, die früher zusammenhingen. Der eine Heber wurde in seinem mittleren Theile in einer reinen

Alkohol
an ihm
an den
derselb
für we

je nach
Ja
stände
E
gerein
winkel

die G
nenen
fernt
war je

der W
gegoss
bringe
rungs

nach

I
silber
gezeig
hat, j
fremd
dieser
kleine
kräfte

1)

Alkoholflamme länger und enger gezogen, so dass sich an ihm 10 Wassertropfen in der Minute bildeten, während an dem anderen in derselben Zeit 40 Tropfen von nahezu derselben Grösse entstanden. Der Randwinkel war dann für weisses Spiegelglas:

$$7^{\circ} 30' \quad \text{oder} \quad 6^{\circ} 31',$$

je nachdem die Tropfen langsam oder schnell fielen.

Je reiner eine Fläche unter übrigens gleichen Umständen ist, um so kleiner wird der Randwinkel gefunden.

Eine mit Alkohol und einem reinen leinenen Tuch gereinigte schwarze Glasplatte zeigte für Wasser den Randwinkel:

$$7^{\circ} 34',$$

die Glasplatte wurde mit Olivenöl und einem reinen leinenen Tuch abgerieben, so dass scheinbar alles Oel entfernt war. Der Randwinkel derselben Fläche für Wasser war jetzt:

$$51^{\circ} 55',$$

der Wassertropfen wurde nun nach einigen Minuten abgegossen, die letzten Spuren verdampften, und nach Aufbringen eines neuen Wassertropfens mit kleinerer Berührungsfläche war der Randwinkel:

$$42^{\circ} 10',$$

nach Wiederholen derselben Operation:

$$31^{\circ} 53'.$$

Die Glasfläche verhält sich dabei wie eine Quecksilberfläche, auf der Wasser, wie ich früher¹⁾ ausführlich gezeigt habe, einen grösseren oder kleineren Randwinkel hat, je nachdem sie mit einer mehr oder weniger dicken fremden Flüssigkeitsschicht überzogen ist, sobald die Dicke dieser Schicht im allgemeinen $< 2l$ ist (vgl. §. 12) oder kleiner als die doppelte Entfernung, in der die Molecularkräfte der Capillarität noch wirksam sind.

1) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 66 u. 72. 1870.

Bei den hier beschriebenen Versuchen löste sich ein Theil der Oelschicht, mit der die Glasplatte überzogen war, in dem Wasser auf, die Dicke der Schicht wurde dadurch kleiner, und ein neu aufgebrachtter Wassertropfen zeigte einen kleineren Randwinkel.

Zwischen den Oberflächen des festen Glases und flüssigen Quecksilbers besteht aber der wesentliche Unterschied, dass die gemeinschaftliche Grenzfläche von Wasser und Quecksilber leicht beweglich, von Wasser und Glas sehr schwer beweglich ist.

Bei Wasser und Quecksilber stellt sich, wenn man das Wasser theilweise entfernt, sofort der normale Randwinkel her; bei Wasser und einer festen Substanz, wie Glas, wird der Randwinkel kleiner.

Bei den früheren Versuchen mit Quecksilberflächen¹⁾ konnte man durch Aufbringen sehr kleiner Oelmengen auf die freie Oberfläche des Quecksilbers oder Wassers die Spannung dieser Oberflächen verkleinern und dem Wassertropfen einen kleineren oder grösseren Durchmesser, dem Randwinkel des Wassers einen grösseren oder kleineren Werth geben.

Dieser Versuch gelingt nicht bei Wassertropfen auf Glas oder einer anderen festen Substanz.

Berührt man mit einem ölbenetzten Glasfaden die freie Oberfläche eines frisch auf eine Glasplatte gelegten Wassertropfens, so breitet sich ein Theil des Oeles auf dieser freien Oberfläche aus, der Randwinkel des Wassers gegen Glas bleibt aber nahezu ungeändert.

Tritt eine Aenderung ein, so ist sie bald positiv, bald negativ, und beträgt selten mehr als 1° . Dabei konnte ich keine Aenderung der Berührungsfläche von Glas und Wasser wahrnehmen.

§. 5.

Aehnlich wie gegen Glas verhält sich Wasser gegen andere feste Körper, Quarz, Kalkspath, Glimmer

¹⁾ Pogg. Ann. CXXXIX. p. 67. 1870.

u. s. w. Der Randwinkel ist auch hier um so kleiner, je reiner die Oberfläche des festen Körpers ist.

Durch Reiben mit einem reinen leinenen Tuche und Alkohol oder durch längeres Liegen in Alkohol bekommt man eine Glasfläche niemals rein. Am besten ist es noch, das Glas mit heisser concentrirter Schwefelsäure zu behandeln, mit destillirtem Wasser abzuspülen, längere Zeit in reinem Wasser liegen zu lassen, um die letzten Spuren Säure zu entfernen, die Platte mit einer Platinzange zu fassen und in dem warmen Luftstrome über der farblosen Flamme eines Bunsen'schen Brenners zu trocknen.

Die Platten lässt man auf einem reinen Uhrglase in einem grösseren, mit einer Glasplatte bedeckten reinen Glasgefäss erkalten.

Freilich bleibt bei diesem Verfahren ein wenig vom Wasser aufgelöstes Glas am Rande des zuletzt verdampften Tropfens zurück, und dieser Ueberzug, so gering er sein mag, modificirt den Randwinkel.

In ähnlicher Weise wurden geschliffene Quarzplatten gereinigt.

Bei Gyps, Glimmer, Kalkspath und Topas wurden frische Spaltungsflächen benutzt.

Man findet den spitzen Randwinkel von Wasser gegen die erwähnten Substanzen im allgemeinen um so grösser, je längere Zeit nach dem Reinigen oder dem Entstehen der reinen Oberflächen verflossen ist, indem die festen Körper aus der Luft Gase oder Dämpfe an der Oberfläche condensiren.¹⁾ Schon wenige Secunden genügen, um diesen Einfluss, der den Randwinkel des Wassers immer vergrössert, erkennen zu lassen. Am empfindlichsten schien mir Topas, weniger empfindlich Kalkspath, Glas, Gyps, Glimmer, Quarz, welche letztere Substanz am längsten eine reine Oberfläche behielt.

Da es mir nicht möglich war, die Substanzen zu spal-

1) Schon Riess (Reibungselectricität II. p. 220) beobachtete, dass ein Wassertropfen auf einer alten Glimmerplatte stehen bleibt und auf einer frischen sogleich zerfliesst und sie benetzt.

ten, ohne sie am Rande mit dem Finger zu berühren, so mag auch die frisch gespaltene Fläche dadurch verunreinigt worden sein.

Ausser für Wasser und Olivenöl bei möglichst reinen Oberflächen habe ich auch den Randwinkel für Wasser und die mit Olivenöl und einem reinen Tuche abgeriebene oder fettige Oberfläche bestimmt.

Die angegebenen Zahlen sind das Mittel aus mehreren Messungen. Unter Min. steht der kleinste Werth, den ich überhaupt bei diesen Messungen gefunden habe.

Tabelle 2.

	Randwinkel.		
	Wasser auf reiner Fläche.	fettig. Fläche.	Olivenöl auf reiner Fläche.
Topas	7° 37' ^{Min.} 1° 58'	—	14° 11'
Kalkspath	4° 15' 2° 24'	80°	47° 3'
Schwarzes Glas	3° 2' 0°	18° 1'	—
Gyps	2° 8' 1° 22'	8° 4'	34° 38'
Glimmer	1° 16' 0°	12° 39'	17° 29'
Quarz	0° 55' 0°	7° 58'	10° 35'
Schiefer	0°	—	24° 24'

Ein Goldblattelektroskop wurde bei Berührung mit den reinen Flächen von Topas, Kalkspath, Glas, Glimmer, Quarz sofort entladen, bei Berührung mit den fettigen Oberflächen derselben Substanzen dagegen gar nicht oder sehr langsam. Gypsplatten entluden mit reiner und fettiger Oberfläche das Goldblattelektroskop.

§. 6.

Metalle sind noch schwerer als Glas oder die im vorigen Paragraphen erwähnten Substanzen mit reiner Oberfläche zu erhalten.

Edle Metalle, wie Platin und Gold, wurden in dünnen Blechstreifen von 10 Mm. Breite in einer farblosen Bunsen'schen Gasflamme geglüht und in einem reinen Uhrglas zwischen reinen Glasplatten erkalten gelassen.

Bei Silber benutzte ich eine nach dem Martin'schen Verfahren¹⁾ auf reinem Spiegelglas abgelagerte Silberschicht, welche mit möglichst heissem Wasser abgespült und in dem warmen Luftstrome über der Bunsen'schen Gasflamme getrocknet wurde.

Die anderen Metalle wurden mit einem reinen Messer abgeschabt und möglichst schnell die flachen Tropfen auf die hergestellte reine Oberfläche gebracht.

Je nachdem man längere oder kürzere Zeit *Z* nach Herstellung der reinen Oberfläche wartet, ehe man den flachen Flüssigkeitstropfen hinaufbringt, findet man verschiedene Werthe des Randwinkels. Bei Wasser und wässerigen Salzlösungen ist der Unterschied besonders auffallend, weniger bei Olivenöl.

Reiner Alkohol und Steinöl breiteten sich auf der reinen Oberfläche sämmtlicher von mir untersuchten Metalle aus, und gaben den Randwinkel 0°.

Im Folgenden sind die Mittel einer Reihe von Messungen an möglichst reinen Oberflächen und Wasser oder Olivenöl zusammengestellt.

Tabelle 3.
Randwinkel bei reinen Oberflächen.

Reine Fläche von	Wasser.		Olivenöl.	Wasser neben Alkohol, der sich aus- breitet.
	<i>Z</i> = 2'	<i>Z</i> = 10'		
Platin	10° 43'	18° 13'	29° 43'	20° 40'
Gold	4° 16'	8° 18'	33° 47'	12° 54'
Silber	11° 32'	17° 58'	25° 59'	18° 25'
Kupfer	6° 41'	—	23° 15'	14° 1'
Blei	2° 36'	—	29° 56'	17° 45'
Eisen	5° 10'	—	27° 33'	—
Cadmium	7° 15'	—	29° 37'	16° 37'
Zink	5° 52'	—	33° 28'	13° 42'
Aluminium . . .	8° 11'	—	23° 56'	15° 59'
Spiegelglas . . .	4° 40'	—	35° 48'	7° 42'

1) Pogg. Ann. CXXIX. p. 55, 1866.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. II.

Breitet sich Alkohol auf der reinen Metallfläche aus und verdrängt das schon darauf liegende Wasser, so wird der Wassertropfen zurückgedrängt, bleibt aber noch durch einen scharfen Rand begrenzt und vergrössert seinen Randwinkel, wie eine Vergleichung der Zahlen in der letzten Spalte mit denen der zweiten ergibt.

Wird die reine Metallfläche mit einer dünnen Fetthaut überzogen, indem man sie mit einem leinenen Tuche und Olivenöl abreibt, so ist der Randwinkel von Wasser oder Alkohol gegen die fettige Fläche viel grösser, wie gegen die reine Fläche. Die Grösse hängt von der Dicke der aufgetragenen Oelschicht ab. Lässt man die fettige Fläche einige Zeit mit Alkohol in Berührung, wodurch ein Theil der Oelschicht entfernt wird, giesst dann den Alkohol ab und lässt den Rest desselben verdampfen, so zeigt an dieser Stelle mit dünnerer Oelschicht das Wasser einen kleineren Randwinkel.

Wird Steinöl auf das reine Metall aufgetragen statt Olivenöl, so verhält sich Wasser gegen die fettige Metallfläche wie bei Olivenöl; Alkohol dagegen breitet sich aus und zeigt den Randwinkel 0° .

Tabelle 4.
Randwinkel bei fettigen Oberflächen.

Dünne Schicht auf:	Dünne Schicht von Steinöl.	Dünne Schicht von Olivenöl.		Wasser auf der- selben Fläche mit Alkohol be- handelt.
	Randwinkel f. Wasser.	Randwinkel für: Alkohol. Wasser.		
Platin	66° 2'	20° 33'	44° 25'	28° 28'
Gold	38°	15° 6'	72° 10'	44° 52'
Silber	(80°)	14° 5'	54° 48'	22° 10'
Kupfer . . .	(90°)	20° 12'	60° 54'	4° 55'
Blei	62° 30'	18° 14'	>75	—
Eisen	37° 36'	15° 22'	(85°)	—
Cadmium . .	36° 14'	19° 45'	(80°)	72°
Zink	47° 42'	19° 15'	(80°)	—
Aluminium .	(95°)	20° 4'	75° 55'	—
Spiegelglas .	15° 10'	0°	31° 0'	20° 29'

Ist eine Metallfläche einmal mit Oel in Berührung gewesen, so kann die an der Oberfläche haftende Oelschicht auch nicht durch Waschen mit Alkohol oder durch tagelanges Liegen in dieser Flüssigkeit entfernt werden. Der Randwinkel von Wasser gegen die fettige Oberfläche bleibt immer erheblich grösser, als ihn reine oder frische Oberflächen zeigen.

Je dünner die Oelschicht auf der Oberfläche des festen Körpers ist, um so kleiner findet man den Randwinkel von Alkohol und Wasser gegen die betreffende Oberfläche.

§. 7.

Aehnlich wie Wasser verhalten sich wässrige Salzlösungen bei der Ausbreitung auf reinem Spiegelglas.

Die folgende Tabelle enthält die Mittelwerthe einer Reihe von Beobachtungen an Salzlösungen verschiedener Concentration.

Tabelle 5.

Randwinkel bei Spiegelglas und wässrigen Salzlösungen verschiedener Concentration.

Substanz.	Spec. Gew. σ	Salzgehalt. S	Randwinkel. θ
Chlorwasserstoff . . .	1.	0	3° 9'
	1.0655	14.55	3° 53'
Chlorammonium . . .	1.	0	4° 15'
	1.0365	13.30	9° 3'
	1.0737	35.18	12° 42'
Chlornatrium	1.	0	3° 9'
	1.0865	13.27	6° 11'
Chlorkalium	1.	0	8° 59'
	1.0487	8.03	8° 2'
	1.0932	16.13	12° 16'
Chlorcalcium	1.	0	7° 30'
	1.1639	22.01	15° 48'

Substanz.	Spec. Gew. σ	Salzgehalt. S	Randwinkel. ϑ
Schwefelsäure	1.	0	6°
	1.0456	8.43	4° 35'
	1.2318	45.14	4° 37'
	1.3470	85.61	4° 21'
	1.5197	161.1	5° 4'
Schwefels. Zinkoxyd.	1.8371	180.4	6° 1'
	1.	0	4° 25'
	1.0910	9.28	9° 6'
	1.2187	22.59	15° 7'
	1.4168	45.88	20° 26'
Schwefels. Kupferoxyd	1.	0	4° 38'
	1.0664	6.40	10° 54'
	1.1859	19.64	12° 1'
Kohlensaures Kali . .	1.	0	7° 30'
	1.4444	72.63	14° 31'
Salpetersäure	1.	0	4° 38'
	1.0110	2.20	5° 30'
	1.0915	18.08	6° 59'
Salpetersaures Kali .	1.	0	5° 6'
	1.1398	25.80	6° 37'
Ammoniak	?	?	0° bis 7° 18'
Rohrzucker	1.	0	5° 24'
	1.1170	37.67	7° 8'
	1.2359	102.20	9° 2'

Aehnliche Resultate erhielt ich bei anderen festen Körpern wie Platin oder Gold:

Tabelle 6.

Flüssigkeit.	Spec. Gew.	Randwinkel.		
		Glas.	Platin.	Gold.
Wasser	1.	7° 30'	4° 53'	8° 11'
Chlorcalcium	1.1639	15° 48'	15° 17'	7° 45'
Kohlensaures Kali	1.4444	14° 31'	8° 37'	7° 8'

Nach diesen Versuchen scheint der Randwinkel ein wenig mit steigender Concentration der Salzlösung zuzunehmen, im übrigen sich aber nur unbedeutend von dem Randwinkel des reinen Wassers zu unterscheiden.

§. 8.

Ausser mit den im Vorhergehenden beschriebenen directen Methoden habe ich gleichzeitig auch indirect aus der Gestalt flacher Luftblasen den Randwinkel gegen dieselbe feste Substanz bestimmt.

An derselben Glas- oder Silberfläche, die mit Alkohol, Wasser und einem reinen leinenen Tuche gereinigt worden waren, fand ich bei Gemischen aus Alkohol und Wasser von verschiedenem specifischem Gewicht für die Randwinkel nach beiden Methoden folgende Werthe:

Tabelle 7.

Alkohol vom spec. Gew.	mit Luftblasen.		mit Reflexion.	
	Glas.	Silber.	Glas.	Silber.
0.9973	30° 53'	43° 31'	20° 34'	72° 14'
0.9852	26° 23'	62° 18'	15° 36'	62° 35'
0.9200	16° 21'	20° 21'	14° 28'	25° 42'

Abgesehen von der einen Bestimmung bei sehr wässrigem Alkohol und Silber, wo die Flüssigkeitsoberfläche der Luftblase sehr schwer beweglich war, und eine zufällige Verunreinigung einen Unterschied herbeigeführt haben mag, stimmen die Resultate beider Beobachtungsmethoden so weit überein, als man bei diesen Versuchen überhaupt erwarten kann.

§. 9.

Die Grösse der Oberflächenspannung α_{12} an der Grenze eines festen Körpers und einer Flüssigkeit lässt sich bis auf eine additive Constante berechnen, sobald die Spannung der freien Oberfläche und der Randwinkel für verschiedene Flüssigkeiten gegen denselben festen Körper, z. B. Glas bekannt sind.

Nach §. 1 Gl. (5) ist für die Flüssigkeit 2 und 3:

$$(5a) \quad \alpha_{12} = \alpha_1 - \alpha_2 \cos \theta_2$$

$$(5b) \quad \alpha_{13} = \alpha_1 - \alpha_3 \cos \theta_3$$

oder durch Subtraction:

$$(5c) \quad \alpha_{12} - \alpha_{13} = \alpha_3 \cos \theta_3 - \alpha_2 \cos \theta_2$$

Nennt man h die mittlere Steighöhe in Capillarröhren vom Durchmesser $2r$ für eine Flüssigkeit vom specifischen Gewicht σ , so ist nach Gl. (9):

$$\alpha_2 \cos \theta_2 = (\alpha) = rh \frac{\sigma}{2}.$$

d. h. gleich der Capillarconstante (α) der freien Oberfläche der betreffenden Flüssigkeit, wie sie aus capillaren Steighöhen in Glasröhren früher berechnet zu werden pflegte unter der Annahme, dass der Randwinkel 0 sei.

Ausserdem lässt sich der Werth von $\alpha_2 \cos \theta_2$ auch aus Beobachtungen an flachen Luftblasen unter einer ebenen Glasplatte berechnen.

Vergleicht man α_{12} für verschiedene Flüssigkeiten mit:

$$\alpha_{13} = x \text{ für Wasser}$$

als Flüssigkeit 3, so ergeben sich aus meinen früheren Beobachtungen¹⁾ folgende Werthe:

Tabelle 8.

Flüssigkeit.	Spec. Gew. σ	$\alpha_2 \cos \theta = \alpha_1 - \alpha_{12}$		Oberflächenspannung gegen Glas. $\alpha_{12} - x$	
		Capillar- röhren.	Luft- blasen.	Capillar- röhren.	Luft- blasen.
		Mgr.	Mgr.	Mgr.	Mgr.
Alkohol	0.7906	2.237	2.352	4.998	5.097
Steinöl	0.7977	2.566	2.604	4.669	4.845
Chloroform	1.4878	2.733	—	4.502	—
Terpentinöl	0.8867	2.765	2.398	4.470	5.051
Olivöl	0.9136	3.271	3.490	3.964	3.959
Schwefelkohlenstoff	1.2687	3.343	2.768	3.892	4.681
Wasser	1.	7.235	7.449	0	0
Quecksilber	13.543	—	34.53	—	—27.081

1) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 15. 1870.

In dieser Tabelle sind die Flüssigkeiten nach der Grösse ihrer Oberflächenspannung an der Grenzfläche mit Glas geordnet, wie sie aus den Beobachtungen an Capillarröhren folgt.

Abgesehen von Quecksilber zeigt die Grenzfläche von Glas und Alkohol die grösste, die von Glas und Wasser die kleinste Oberflächenspannung. Statt dessen könnte man auch sagen, Alkohol hat die kleinste, Wasser die grösste Adhäsion gegen Glas.¹⁾

Eine ähnliche Rechnung liesse sich auch für alle wässerigen Salzlösungen durchführen, für welche ich früher²⁾ die Werthe von α zusammengestellt habe.

Nach Gl. (5c) wird für alle Salzlösungen, bei denen (α) mit steigender Concentration zunimmt, die Oberflächenspannung der gemeinschaftlichen Grenzfläche von Glas und Salzlösung um so kleiner, die Adhäsion der Salzlösung gegen Glas um so grösser sein, je concentrirter die Salzlösung ist.

Es trifft dies bei allen von mir untersuchten Substanzen mit Ausnahme von Salzsäure, Salpetersäure und Ammoniak zu und würde auch für alkoholische Lösungen von Chlorlithium und Chlorcalcium gelten.³⁾

Man kann ferner dieselbe Grösse α_{12} auch noch in anderer Weise berechnen aus den Beobachtungen flacher Blasen oder Tropfen einer Flüssigkeit 2 in einer anderen Flüssigkeit 3 oder 4 unter oder über einem Planglas.

Es ist nach Gl. (4):

$$(5d) \quad \begin{aligned} \alpha_{12} &= \alpha_{13} + \alpha_{23} \cos \theta_3 \\ \alpha_{12} &= \alpha_{14} + \alpha_{24} \cos \theta_4 \end{aligned}$$

1) Für geschmolzenes Glas fand ich früher (Pogg. Ann. CXXXV. p. 642. 1868) $\alpha_1 = 18.09$ Mgr. und da dieser Werth mit sinkender Temperatur zunehmen müsste, so hat der Werth $\alpha_1 > 34.53$, wie er aus Gl. (5a) und den Beobachtungen bei Quecksilber folgt, nichts Auffallendes. α_1 muss nach dieser Gleichung stets grösser als ein Werth von $\alpha_2 \cos \theta$ sein.

2) Pogg. Ann. CLX. p. 371—374. 1877. Tabelle XI.

3) Vgl. I. c. p. 566.

oder durch Subtraction:

$$\alpha_{14} - \alpha_{13} = \alpha_{23} \cos \theta_3 - \alpha_{24} \cos \theta_4.$$

Entspricht:

das Planglas dem Körper . . . 1

Olivöl der Flüssigkeit . . . 2

Wasser " " . . . 3

Alkohol " " . . . 4

so ist nach meinen früheren Beobachtungen:¹⁾

$$\alpha_{23} = 2.096 \text{ Mgr.} \quad \alpha_{24} = 0.226 \text{ Mgr.}$$

$$\theta_3 = 17^\circ \quad \theta_4 = 87^\circ 48'$$

$$\alpha_{14} - \alpha_{13} = 2.001 \text{ Mgr.} - 0.009 \text{ Mgr.}$$

oder wenn man α_{13} für die Grenze von Glas und Wasser wieder x nennt: $\alpha_{14} - x = 1.992 \text{ Mgr.}$

Es ist also auch nach diesen Versuchen die Oberflächenspannung der ebenen Grenzfläche von Glas und Alkohol grösser als diejenige von Glas und Wasser.

Nimmt man als Flüssigkeit 3 Wasser, als Flüssigkeit 2 die verschiedenen Flüssigkeiten der Beobachtungen Nr. 2, 10—14, 16 der erwähnten Versuche,²⁾ so lässt sich aus Gl. (5d) wieder die Oberflächenspannung der gemeinschaftlichen Grenzfläche der betreffenden Flüssigkeit und Glas berechnen, abgesehen von einer additiven Constante α_{13} oder x .

Tabelle 9.

Grenzfläche von Glas mit	Oberflächenspannung gegen Glas $\alpha_{12} - x$
	Mgr.
Schwefelkohlenstoff . .	4.145
Steinöl	2.815
Olivöl	2.001
Alkohol	1.992
Terpentinöl	0.931
Wasser	0
Quecksilber	-38.23

1) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 27. 1870.

2) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 27. 1870.

Die Zahlen der letzten Spalten in den beiden Tabellen 8 und 9 müssten dieselben sein; ebenso die Reihenfolge der Flüssigkeit.

Beides ist nicht der Fall, und insofern wäre die Theorie nicht in Uebereinstimmung mit der Erfahrung.

Dabei ist freilich zu erinnern, dass die Werthe des Randwinkels θ an flachen Blasen und Tropfen nur nebenbei bestimmt wurden und nicht auf grosse Genauigkeit Anspruch machen können; dass die Grösse α_1 der freien Glasfläche durch Verunreinigungen bei den verschiedenen Versuchen verschiedene Grösse gehabt haben kann (vgl. unten §. 12 p. 177); dass endlich die blosse Gegenwart einer Flüssigkeit die Molecularbeschaffenheit und also auch die Oberflächenspannung einer anderen ändern kann, so dass die Dichtigkeit in einer von der Luft oder von einer anderen Flüssigkeit begrenzten Oberfläche eine ganz verschiedene ist (vgl. unten §. 11).

§. 10.

Ausbreitung von Flüssigkeiten an der Oberfläche fester Körper.

Ausser durch Messungen kann man sich auch noch in anderer Weise ein Urtheil über die Grösse der Oberflächenspannung an der Grenze einer Flüssigkeit und eines festen Körpers bilden aus der Grösse des Randwinkels, den eine Flüssigkeitsoberfläche mit einem festen Körper bildet.

Nach Gl. (5) ist stets:

$$\alpha_{21} > \alpha_{13}$$

wenn der Randwinkel θ der gemeinschaftlichen Grenzfläche der Flüssigkeiten 2 und 3 mit dem festen Körper 1 für die Flüssigkeit 3 ein spitzer Winkel ist.

Für Glas als festen Körper und Wasser als Flüssigkeit 3, sowie Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Olivenöl, Terpentinöl, Steinöl, Quecksilber als Flüssigkeit 2 ist diese

Bedingung erfüllt mit wenigen durch Verunreinigung der festen Glasfläche erklärten Ausnahmen.¹⁾

Das Wasser würde danach grössere Adhäsion zu Glas haben, als die erwähnten Flüssigkeiten.

Sobald freie, von Luft begrenzte Flüssigkeitsoberflächen fehlen, verdrängt keine der untersuchten Flüssigkeiten 2, wie verschieden gross auch ihre Capillarconstanten sein mögen, das Wasser von den Glasflächen. Der Randwinkel war nur in seltenen Fällen 0° , d. h. das Wasser verdrängte im allgemeinen auch nicht die anderen Flüssigkeiten 2 von der Glaswand.

Dass sich die Erscheinungen bei denselben Flüssigkeiten mit der Natur der festen Substanz ändern können, folgt auch aus den Untersuchungen von Chevreul,²⁾ wonach bei Abschluss der Luft in porösem Thon Olivenöl durch Wasser, in porösem Bleiweiss Wasser durch Olivenöl verdrängt wird.

Dies Verhalten ist deshalb bemerkenswerth, da es öfter ausgesprochen worden ist, dass Flüssigkeiten mit kleinerer Capillarconstante oder Spannung der freien Oberfläche stets die Flüssigkeiten mit grösserer Capillarconstante der freien Oberfläche von festen Körpern verdrängten. Wenn die Flüssigkeiten ausser mit einander und mit der festen Substanz auch noch mit Luft in Berührung gebracht werden, so wird das Wasser in der That von den meisten Flüssigkeiten 2, mit denen die oben besprochenen Versuche angestellt wurden, verdrängt, und ich habe den Grund dieser Erscheinung schon früher³⁾ ausführlich erörtert. Es geht daraus hervor, dass das Zubringen von Luft zu den Flüssigkeiten 2 und 3, die mit einem festen Körper 1 in Berührung sind, die Vertreibung

1) Vgl. die Versuche an flachen Tropfen und Blasen. Pogg. Ann. CXXXIX. p. 18—20, 22, 1870; an untergetauchten Capillarröhren ibid. p. 42—44; an capillaren Steighöhen in mehreren übereinandergelagerten Flüssigkeiten, ibid. p. 50—52.

2) C. R. LXIII. p. 63. 1866.

3) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 58. 1870.

einer Flüssigkeit 3 von der Oberfläche eines festen Körpers durch die Flüssigkeit 2 begünstigen oder hervorrufen kann, sobald $\alpha_2 < \alpha_3$ und dadurch die Summe der Oberflächenspannungen möglichst klein wird.¹⁾

Diese Bemerkung scheint mir von Wichtigkeit zu sein für das Verständniss des Einflusses der Luft oder der Gase überhaupt auf die Diffusionsvorgänge bei der Ernährung der Pflanzen und Thiere, oder des Einflusses kohlensäurehaltiger Getränke auf die Verdauung.

Kommen zwei Flüssigkeiten, die in jedem Verhältniss mischbar sind mit demselben festen Körper, also hier mit Glas, gleichzeitig ohne Zutritt der Luft in Berührung, so tritt an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten keine Oberflächenspannung auf und es muss die Flüssigkeit mit kleinerer Oberflächenspannung α_{12} der gemeinschaftlichen Grenzfläche gegen Glas die mit grösserer Oberflächenspannung von dem festen Körper vertreiben.

Nach den Zahlen der Tabelle 8 und 9 müsste also Wasser den Alkohol von einer Glasfläche vertreiben. Dies ist in Uebereinstimmung mit der Erfahrung, da gebrannter Thon und Quarzsand, die sich ähnlich wie Glas verhalten, wässrigem Alkohol Wasser entziehen, wie Wagenmann und ich gefunden haben.²⁾

Nach Tabelle 9 müsste Terpentinöl das Olivenöl von einer Glaswand verdrängen, nach Tabelle 8 müsste das Umgekehrte eintreten.

In der That findet das erstere statt, da ich früher³⁾ mit der Aenderung der capillaren Steighöhe nachgewiesen habe, dass in einer mit Olivenöl gefüllten und in Terpentinöl getauchten Capillarröhre das letztere das Olivenöl verdrängt und sich schliesslich an der Oberfläche des Olivenöls ausbreitet.

1) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 61. 1870.

2) Pogg. Ann. CX. p. 61. 1860, vgl. auch Willibald Schmidt. Pogg. Ann. XCIX. p. 370. 1856, Duclaux, Ann. d. chim. et phys. (4) XXV. p. 486. 1875.

3) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 55. 1870.

Bei allen wässerigen Salzlösungen, die mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar sind, müsste die Salzlösung das Wasser von der Oberfläche des Glases verdrängen, um so leichter, je concentrirter sie ist, da mit steigender Concentration (α) zunimmt¹⁾ und, wie im §. 9 ausführlich nachgewiesen wurde, α_{12} um so kleiner ist, je grösser $(\alpha) = \alpha_2 \cos \theta$ für die freie Flüssigkeitsoberfläche ist.

Dasselbe muss auch stattfinden bei verschiedenen Salzlösungen, die in jedem Verhältnisse mischbar sind und keine chemische Wirkung auf einander ausüben (Nieder schläge geben u. s. w.)

Da bei allen Salzlösungen der Randwinkel gegen Glas nahezu denselben Werth hat, so würde die Salzlösung mit grösserer Cohäsion α die mit kleinerer Cohäsion von der Oberfläche des Glases vertreiben.

Daraus folgt weiter, dass aus verdünnter Salzlösung, als einem Gemisch von Wasser mit kleiner und von concentrirter Salzlösung mit grosser Cohäsion, sich concentrirte Salzlösung an der Oberfläche des Glases ansammeln müsste. Die löslichsten Substanzen, welche bei starker Concentration die grösste Cohäsion zeigen, müssten auch besonders leicht an der Oberfläche des Glases sich ansammeln, oder besonders stark von der Glasoberfläche absorbirt werden.

Die Erscheinungen der sogenannten auswählenden Absorption scheinen dies zu bestätigen. Quarz, Thon u. s. w., welche mit Salzlösungen einen ähnlichen Randwinkel wie Glas haben (vgl. oben §. 7), scheinen kohlen saures Kali, Chlorcalcium, Chlormagnesium u. s. w. besonders stark zu absorbiren, d. h. diejenigen Salze, welche bei starker Concentration die grösste Cohäsion (α) zeigen.

Damit stimmt die Erfahrung überein, dass neue ungebrauchte Thoncylinder, wie sie für galvanische Ketten benutzt zu werden pflegen selbst nach lange fortgesetztem Auslaugen mit Wasser Salz absorbirt zurückhalten,

1) Pogg. Ann. CLX. p. 371. 1877.

wenn sie einmal mit verdünnter Salzlösung in Berührung waren.

Der Einfluss der Molecularbeschaffenheit der festen Substanz zeigt sich besonders deutlich bei schwach und stark geglühter Kohle, von denen die erstere nach den Versuchen von Graham¹⁾ eine sehr starke, die letztere eine kaum merkliche auswählende Absorption zeigt.

Wegen der schweren Beweglichkeit der Salzlösungen an der Oberfläche des Glases und der hier unberücksichtigt gebliebenen Anziehung des Wassers gegen concentrirte Salzlösung kann freilich die concentrirte Salzlösung theilweise wieder an der Oberfläche des Glases aufgelöst und entfernt werden und führt diese Auflösung direct zu einer Theorie der Diffusion an der Oberfläche fester Körper.

§. 11.

Brücke²⁾ hat seine Theorie der Diffusion von Flüssigkeiten an der Oberfläche fester Körper durch Versuche mit Terpentinöl und Baumöl begründet, die in einem von nahestehenden Glaswänden begrenzten Raume mit einander in Berührung gebracht wurden. Nach Brücke vertreibt das Terpentinöl das Baumöl von der Glaswand. Die den capillaren Raum ausfüllende Flüssigkeit kann in drei Schichten getheilt werden, von denen die mittlere aus Terpentinöl und Baumöl, die beiden Wandschichten aus Terpentinöl bestehen. Während der Mittelschicht von Seiten des Terpentinöls fortwährend Baumöl, von Seiten des Baumöls fortwährend Terpentinöl entzogen wird, wandert, da das Terpentinöl der Wandschichten von dem Baumöl stärker angezogen wird als von dem Terpentinöl im Gefässe, von demselben fortwährend etwas in das Baumöl hinüber, und das Volumen des letzteren nimmt zu.

1) Pogg. Ann. XIX. p. 139. 1830.

2) Pogg. Ann. LVIII. p. 82. 1843.

Diese Theorie der Diffusion von Terpentinöl und Baumöl längs einer Glasfläche beruht auf der Voraussetzung, dass das Terpentinöl das Baumöl von der Glaswand verdrängt. Brücke begründet diese Voraussetzung durch den Versuch, dass ein kleiner, auf eine reine Glasplatte gesetzter Baumöltropfen von einem danebengesetzten Terpentinöltropfen verdrängt wird. Die Anziehung von Glas zu Terpentinöl sei relativ zu der von Terpentinöl zu sich selbst so gross, dass der Berührungswinkel zwischen diesen beiden Substanzen sich der Grösse 180° nähere.

Wo aber das Terpentinöl das Baumöl treffe, vertreibe es dieses vermöge seiner grösseren Adhäsion von demselben.

Der eben beschriebene Versuch beweist jedoch durchaus nicht jene Voraussetzung, da bei ihm die Flüssigkeiten, ausser mit einander und mit Glas, auch noch mit Luft in Berührung sind. Nichtsdestoweniger ist die der Theorie zu Grunde gelegte Voraussetzung richtig, wie meine oben (§. 10) erwähnten Versuche zeigen, wo ohne Zutritt der Luft das Terpentinöl das Baumöl von der Glaswand verdrängte. Die Brücke'sche Theorie der Diffusion von Flüssigkeiten längs der Oberfläche fester Körper genügt allen Anforderungen, sobald man die Verbreitung der einen Flüssigkeit auf der Oberfläche des festen Körpers erklärt hat.

Wie schon oben erwähnt, muss eine Flüssigkeit 2 mit kleiner capillarer Spannung α_{12} an der Grenze mit einem festen Körper 1 stets die Flüssigkeit 3 mit grösserer capillarer Spannung α_{13} an der Grenze mit demselben festen Körper 1 verdrängen, sobald der Zutritt der Luft ausgeschlossen und die Flüssigkeiten 2 und 3 in jedem Verhältniss mischbar sind. In diesem Falle ist $\alpha_{23} = 0$ und die Gleichung (6a) ist stets erfüllt.

Die Flüssigkeiten, welche in jedem Verhältniss mischbar sind, lassen sich also in Bezug auf jeden bestimmten festen Körper 1 in eine bestimmten Reihenfolge ordnen,

nach
spann
Körpe
wird
Die
festen

I
einan
Gröss

Trop
Flüss
jeden
breit
Körp

Meth
wen
capil
keit
dieje
pers
auf

Nat
Flüs
Was
schu
Vol

dass
fläch
Ob
den
der

nach der Grösse der Capillarconstante oder Oberflächenspannung der gemeinschaftlichen Grenze von dem festen Körper und der betreffenden Flüssigkeit. Jede Flüssigkeit wird von einer in dieser Reihe tiefer stehenden verdrängt. Die Reihenfolge ändert sich aber mit der Natur des festen Körpers.

Ich habe oben (§. 9 Schluss) die Schwierigkeiten auseinander gesetzt, die sich einer genauen Bestimmung der Grössen α_{12} , α_{13} u. s. w. entgegensstellen.

Bei der Unsicherheit, aus Beobachtungen an flachen Tropfen auf die Oberflächenspannung der Grenze von Flüssigkeiten und festen Körpern zu schliessen, verdient jedenfalls die Methode, unter Abschluss der Luft die Ausbreitung einer Flüssigkeit an der Oberfläche eines festen Körpers direct zu beobachten, den Vorzug.

Die bei Olivenöl und Terpentinöl von mir benutzte Methode lässt sich leider nicht auf alle Flüssigkeiten anwenden und versagt, sobald man keine Verminderung der capillaren Steighöhe beobachten kann, sobald die Flüssigkeit mit grösserer Capillarconstante der freien Oberfläche diejenige ist, die sich an der Oberfläche des festen Körpers ausbreitet. Dies würde z. B. bei Wasser und Alkohol auf einer Glasfläche der Fall sein.

Der Einfluss der Abhängigkeit der Diffusion von der Natur des festen Körpers bei denselben diffundirenden Flüssigkeiten zeigt sich sehr schön bei Alkohol und Wasser, die durch eine Schweinsblase oder eine Kautschuklamelle getrennt sind. Im ersteren Falle nimmt das Volumen des Wassers ab, im zweiten zu.

Hier hat schon Brücke¹⁾ durch den Versuch gezeigt, dass auch bei Ausschluss der Luft das Wasser die Oberfläche der Schweinsblase überzieht, und der Alkohol die Oberfläche der Kautschuklamelle bekleidet, dass also in dem ersten Falle das Wasser zum Alkohol, im zweiten der Alkohol zum Wasser strömen kann.

1) Pogg. Ann. LVIII. p. 87. 1843.

Eine solche poröse Scheidewand verhält sich gleichsam wie ein (mehr oder weniger unvollkommen schliessendes) Ventil und gestattet je nach seiner Natur oder chemischen Beschaffenheit der Flüssigkeit 2 nach Flüssigkeit 3 oder der Flüssigkeit 3 nach Flüssigkeit 2 zu fliessen.

Die erwähnten Versuche zeigen, dass:

α (Wasser-Schweinsblase) $< \alpha$ (Alkohol-Schweinsblase)

α (Wasser-Kautschuk) $> \alpha$ (Alkohol-Kautschuk).

Die Oberflächenspannung an der Grenze einer Flüssigkeit und eines festen Körpers scheint wie die Oberflächenspannung an der Grenze zweier Flüssigkeiten um so kleiner, je mehr die eine Flüssigkeit von dem anderen Körper aufzulösen vermag.

Uebrigens ist es in den meisten Fällen sehr schwierig, in den einzelnen Versuchen die Oberflächen-Diffusion durch Vermittelung der festen Wand von der freien Diffusion zu trennen, die ohne Vermittelung der festen Wand zwischen zwei Flüssigkeiten auftritt. Es ist das wohl auch der Grund, weswegen diese Vorgänge bisher so wenig genauer untersucht worden sind.

Da die Reibung der Flüssigkeitstheilchen gegen einander mit steigender Temperatur abnimmt, so muss die Diffusion zunehmen mit steigender Temperatur bei gleichem Unterschied der Grössen α_{12} und α_{13} , wo wieder mit 1 der feste Körper, mit 2 und 3 die diffundirenden Flüssigkeiten bezeichnet sind. Damit stimmt auch im allgemeinen die Erfahrung¹⁾ überein.

§. 12.

Unmerklich dünne Flüssigkeitsschichten. Kriechen der Salze.

Schon oben habe ich mehrfach auf den Mangel an Uebereinstimmung zwischen Theorie und den beobachteten Thatsachen aufmerksam gemacht und am Schlusse von §. 9 darauf hingewiesen, dass unmerklich dünne Schichten

1) Brücke, Pogg. Ann. LVIII. p. 78. 1843.

einer fremden Substanz an der Oberfläche des festen Körpers die Ursache dieses auffallenden Verhaltens sein könnten.

Wegen der zahlreichen Beobachtungen und der Genauigkeit der benutzten Methoden ist es besonders bemerkenswerth, dass man mit Messungen an Luftblasen in wässerigen Salzlösungen im allgemeinen einen Randwinkel von 20° bis 30° und mit der directen Reflexionsmethode (vgl. §. 4) viel kleinere Werthe findet.

Es liegt dies, meiner Meinung nach, daran, dass sich reine Flüssigkeiten auf der reinen Oberfläche fester Körper stets ausbreiten, ebenso wie sich reine Flüssigkeiten auf der reinen Oberfläche von Quecksilber stets ausbreiten, und dass, wenn keine Ausbreitung erfolgt und der Randwinkel von 0° verschieden ist, die Oberfläche des festen Körpers, wie die des Quecksilbers, stets mit einer äusserst dünnen Schicht einer fremden Substanz überzogen ist, welche die Ausbreitung hindert.

Diese dünne Schicht, welche sich sonst der Wahrnehmung entzieht, weil sie so dünn ist, dass sie nur schwer und mit optischen Hilfsmitteln nur in einzelnen Fällen wahrgenommen werden kann, kann aus der Flüssigkeit selbst bestehen, deren Tropfen man auf die Oberfläche des festen Körpers bringt.

Wie ein Oeltropfen, auf eine reine Wasserfläche gebracht, sich bei genügender Grösse in zwei Theile theilt, von denen der eine Theil die reine Wasseroberfläche in einer sehr dünnen Haut überzieht, deren Capillarconstante oder Oberflächenspannung verkleinert, und so es möglich macht, dass der Rest des Oels auf der modificirten Wasseroberfläche als Linse liegen bleibt¹⁾, so breitet sich auch, wenn man Wasser oder wässerige Salzlösungen auf die reine Oberfläche einer festen Substanz bringt, ein Theil der Flüssigkeit in einer äusserst dünnen Schicht auf der festen Oberfläche aus. Die ursprüngliche Oberflächen-

1) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 76. 1870.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. II.

spannung (wenn man den Ausdruck wegen der Analogie mit reinen Flüssigkeitsoberflächen beibehält) der reinen festen Oberfläche wird dadurch verkleinert, der Rest der Flüssigkeit bleibt auf der modificirten festen Oberfläche in linsenförmiger Gestalt und mit einem Randwinkel $> 0^\circ$ liegen.

Je nach der Temperatur und der Reinheit der Oberfläche ist diese im ersten Augenblicke auf der festen Oberfläche mit sehr grosser Schnelligkeit entstehende fremde Flüssigkeitsschicht verschieden dick und im allgemeinen dünner als der doppelte Radius $2l$ der Wirkungssphäre oder < 0.000050 Mm. Je nach der Geschwindigkeit der Ausbreitung oder des Entstehens hat aber diese Schicht verschiedene Dicke und verschiedene Eigenschaften und modificirt die Spannung der vorher reinen Oberfläche der festen Substanz dann auch in verschiedener Weise. Die Dichtigkeitsänderung, welche die Flüssigkeit in unmittelbarer Nähe der festen Oberfläche erfährt, muss nämlich von der Zeit abhängen, während welcher die Molecularkräfte der Adhäsion auf diese Flüssigkeitstheilchen wirken.

Auf ein Flüssigkeitstheilchen in einem Abstand $< l$ von der festen Wand wirkt die Differenz der Molecularkräfte, welche die Substanz der festen Wand in einer Richtung, die Substanz der auf der anderen Seite gelegenen Flüssigkeit und Luft nach der entgegengesetzten Richtung ausüben. Die Wirkung der Luft ist verschwindend klein, und man kann also sagen, dass auf die Flüssigkeitstheilchen in unmittelbarer Nähe der festen Wand eine um so grössere moleculare Kraft ausgeübt wird und dass die dadurch hervorgerufene Dichtigkeitsänderung um so grösser ist, je dünner die Flüssigkeitsschicht ist, die darüber lagert. Die Dichtigkeitsänderung wird in verschiedener Entfernung von der festen Wand verschieden sein und an den einzelnen Stellen der Flüssigkeit um so stärker, je dünner die ganze Flüssigkeitsschicht ist, die den festen Körper bedeckt.

Die Dichtigkeitsänderung kann aber, da sie sich von Theilchen zu Theilchen fortpflanzt, sehr wohl noch in einem Abstände $> l$ oder grösser als pl , wo p ein Factor bedeutend grösser als zwei sein kann, bemerkbar werden.

Diese Aenderungen der Dichtigkeit und Molecularbeschaffenheit der Flüssigkeit, die in sogenannten unmerklich dicken Schichten die Oberflächen fester Körper überzieht, spielt bei allen Erscheinungen, wo es sich um Anziehung von Flüssigkeiten gegen andere Flüssigkeiten oder feste Körper handelt, eine bedeutende Rolle und erschwert die Untersuchung der betreffenden Erscheinungen um so mehr, als man über Grösse und Qualität dieser Aenderung sehr wenig oder gar nichts weiss, und deshalb dieselbe auch nicht in Rechnung bringen kann.

Vielleicht hängt die theoretisch nicht verständliche Erscheinung, dass ein Oeltropfen auf einer mit einer dünnen Oelschicht bekleideten Wasserfläche und ein Wassertropfen auf einer mit einer dünnen Wasserschicht bekleideten Glasfläche linsenförmig liegen bleibt, mit einer solchen Modification der Flüssigkeit in der dünnen Flüssigkeitsschicht zusammen.

Ob die schwere Beweglichkeit eines linsenförmigen Flüssigkeitstropfens auf festen ebenen Flächen (vgl. §. 4) ebenfalls durch das Vorhandensein einer unmerklich dünnen Flüssigkeitsschicht bedingt ist, wie ich es bei Flüssigkeitsoberflächen früher¹⁾ beobachtet habe, oder ob die schwere Beweglichkeit der festen Unterlage dabei mitwirkt, lässt sich vor der Hand nicht mit Sicherheit entscheiden. Für die erstere Auffassung spricht die Thatsache, dass auf möglichst reinen festen Oberflächen die Flüssigkeiten mit bemerkenswerther Geschwindigkeit sich ausbreiten können.

Jene dünnen, durch die Nähe heterogener Substanz modificirten Flüssigkeitsschichten spielen eine grosse Rolle

1) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 71. 1870. Vgl. auch Marangoni, Cimento (2). V. p. 239. 1872. Berl. Ber. XXVIII. p. 184. 1872.

in der Natur, und es ist wohl kein Zweifel, dass von ihnen hauptsächlich das Leben der organischen Natur abhängt.

Dass man dieselben, deren Dicke in vielen Fällen nur einen kleinen Bruchtheil einer mittleren Lichtwelle beträgt, nicht sehen kann, ist eine physikalische Schwierigkeit für die Untersuchung, aber kein Beweis gegen ihre Existenz. Ich habe schon bei der Untersuchung der gemeinschaftlichen Oberfläche verschiedener Flüssigkeiten wiederholt¹⁾ auf diesen Umstand und die dadurch bedingten Schwierigkeiten der Untersuchung hingewiesen.

Man kann nun das Vorhandensein jener dünnen Schichten noch auf andere Weise, als durch den Randwinkel an der Grenze eines Flüssigkeitstropfens auf einer festen ebenen Fläche beweisen.

Bei wässerigen Lösungen von kohlensaurem Natron und Kali zeigten sich an dem Planglase, unter dem die Luftblase lag, Newton'sche Farbenringe.²⁾

Aber selbst in den Fällen, wo die Schicht so dünn ist, dass die Interferenzfarben fehlen, bilden sich auf der Oberfläche der festen Substanz neben dem scharf begrenzten flachen Tropfen einer Salzlösung Krystalle des betreffenden Salzes oder, wie man die Erscheinung wohl genannt hat, das Salz kriecht.

Man erklärt das Kriechen oder Effloresciren der Salze gewöhnlich³⁾ durch die Flüssigkeit, die sich zwischen auskrystallisirtem Salz und der Gefässwand in die Höhe zieht. Diese Auffassung ist berechtigt, sobald sich einmal die ersten Krystalle gebildet haben. Die Bildung dieser ersten Krystalle, welche auf der festen Oberfläche oft in grosser Entfernung von der Flüssigkeit entstehen, ist aber bedingt durch die dünne Schicht von Salzlösung, welche in unmerklicher Dicke alle festen Körper (Metalle,

1) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 37, 39, 69, 72—76. 1870.

2) Pogg. Ann. CLX. p. 369. 1877.

3) Vgl. Barentin, Handwörterbuch der Chemie und Physik. p. 636. 1842.

Glas, Quarz u. s. w.) überzieht. Verdampft ein Theil des Wassers, so strömt im Inneren der dünnen Schicht wieder neue Salzlösung zu. Dicke der Schicht und Menge der zugeströmten Salzlösung sind um so grösser, je reiner die Oberfläche des festen Körpers ist.

Auch die Temperatur scheint auf die Geschwindigkeit der in dieser dünnen Schicht strömenden Flüssigkeitsmenge einen wesentlichen Einfluss zu haben.

Die Salzkristalle bilden sich da, wo das Wasser am schnellsten verdampft, am äusseren Rande der dünnen Flüssigkeitsschicht.

Häufig ist die Oberfläche der festen Substanz an den verschiedenen Stellen verschieden rein und dann bilden sich an diesen reinen Stellen die Krystalle zuerst und in grösserer Entfernung von dem flachen Flüssigkeitstropfen, als an den weniger reinen Stellen.

Das Kriechen ist um so auffallender, je reiner die feste Oberfläche, ist oder je kleiner der Randwinkel an der Grenze des flachen Flüssigkeitstropfens, da dies letztere, wie ich oben gezeigt habe, mit dem ersteren eng zusammenhängt.

Das Kriechen fehlt, wenn die feste Oberfläche mit einer dünnen Oelschicht überzogen ist. Da Glasflächen in freier Luft länger rein bleiben als Metallflächen, so kriechen auf ihnen im allgemeinen die Salze auch leichter, als auf Metallflächen.

Es ist übrigens schon lange bekannt, dass man durch Bestreichen einer Glasfläche mit Fett das Kriechen der Salze verhindern kann.

Im übrigen müssen die Salze das Kriechen am deutlichsten zeigen, deren Lösungen sich bei genügender Concentration noch leicht bewegen, d. h. die Flüssigkeiten mit der kleinsten Zähigkeit oder der grössten Fluidität müssten unter übrigens gleichen Bedingungen das Kriechen am deutlichsten zeigen. Damit scheinen auch die That-sachen im allgemeinen in Uebereinstimmung, da Lösungen von Salmiak, Kalisalpeter, Chlorkalium, Flüssigkeiten mit

grosser Fluidität,¹⁾ die Erscheinung des Kriechens besonders deutlich zeigen.

§. 13.

Nachweis der dünnen Flüssigkeitsschichten durch elektrische Entladungen.

Ausser durch den Randwinkel oder durch die Erscheinungen des Kriechens kann man die Existenz der eben besprochenen dünnen Flüssigkeitsschicht neben den flachen Flüssigkeitstropfen auf einer festen Oberfläche auch noch mit einer dritten, elektrischen Methode nachweisen, sobald die feste Substanz ein Isolator, z. B. Glas, und die aufgebrachte Flüssigkeit ein Leiter der Electricität ist.

Zwei verticale Platindrähte P_1 und P_2 von 0.138 Mm. Durchmesser wurden in einer reinen Alkoholflamme gegläht und in 8 Mm. Abstand von einander auf eine horizontale Spiegelglasplatte von 60 Mm. Länge und 40 Mm. Breite aufgesetzt, welche ihrerseits wieder auf einer grösseren horizontalen Spiegelglasplatte lag. Zu einer bestimmten Zeit konnte der Draht P_1 durch einen langen dünnen Silberdraht mit einem geladenen Goldblattelektroskop, der andere Draht P_2 mit der Erde leitend verbunden werden. (Taf. V Fig. 1d.)

Jeder Platindraht war mit Schellack an der Ecke eines dreieckigen Spiegelglases von 35 Mm. Seitenlänge und 3 Mm. Dicke befestigt. Er bildete mit zwei ähnlich befestigten plattirten Kupferdrähten die 23 Mm. hohen Beine eines kleinen Dreifusses, dessen Gewicht ihn leicht gegen die zu untersuchende Oberfläche drückte.

Mit einer Secundenuhr oder einem Metronom, der halbe Secunden schlug, wurde die Zeit τ_0 bestimmt, welche die Goldblättchen des Elektroskops von 18 Mm. Länge und 2 Mm. Breite brauchten, um von einem Ausschlagswinkel von 60° aus zusammenzufallen.

1) O. E. Meyer, Pogg. Ann. CXIII. p. 404. 1861. Grotrian, Pogg. Ann. CLVII. p. 243. 1876.

Es wurde dann derselbe Versuch wiederholt und die Entladungszeit τ des Elektroskops gemessen, nachdem neben die Platindrähte, ohne sie zu berühren, ein flacher Tropfen von Wasser oder Salzlösung gebracht worden war. Gleichzeitig wurde mit der Reflexionsmethode (vgl. §. 3) der Randwinkel θ gemessen.

Je nachdem längere oder kürzere Zeit Z nach dem Reinigen der Spiegelglasplatte verflossen war, wurden τ_0 und τ grösser oder kleiner gefunden. Immer war aber τ viel kleiner als τ_0 und im allgemeinen nur halb so gross als τ_0 .

Als Beispiele lasse ich hier eine Reihe solcher Bestimmungen folgen, wobei unter jeder Salzlösung in Klammern angegeben ist, ob 1, $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4}$ Volumen concentrirte Salzlösung in 1 Volumen der benutzten Flüssigkeit enthalten war.

Tabelle 9.

Flüssigkeit.	Zeit nach dem Reinigen der Platte.	Entladungszeit des Elektroskopes vor nach Auflegen des Tropfens.		Randwinkel.
	Z	τ_0	τ	
Schwarzes Glas. Nr. 1.				
Wasser	0 ^h	0.65''	0.32''	6° 57'
Chlorkaliumlösung($\frac{1}{4}$)	3 ^h	1.75''	0.6'	4° 7'
„	24 ^h	42''	22''	21° 55'
„ ($\frac{1}{2}$)	?	2.75''	1''	18° 58'
„ (1)	0 ^h	1''	0.4''	4° 32'
„ (1)	48 ^h	9''	4''	12° 25'
Schwarzes Glas. Nr. 2.				
Wasser	0 ^h	45''	18''	12° 58'
„	1.5 ^h	285''	120''	37° 4'
Salmiak (2)	8 Tage	196''	115''	20° 52'

Flüssigkeit.	Zeit nach dem Reinigen der Platte.	Entladungszeit des Elektroskopes.		Randwinkel.
	Z	vor	nach Auflegen des Tropfens.	
		t_0	t	θ
Spiegelglas.				
Wasser	0 ^h	6"	4"	3° 16'
"	24 ^h	3.5"	2.5"	5° 0'
"	48 ^h	1.55"	0.2"	4° 52'
"	"	1.65"	1.05"	7° 44'
"	0 ^h	15"	3.5"	13° 13'
Kalisalpeter (¼)	12 ^h	2.5"	1.5"	13° 13'
" (½)	0 ^h	18.5"	13"	22° 43'
"	24 ^h	8"	2.5"	5° 4'
"	8 Tage	50"	11"	34° 42'
" (1)	0 ^h	14"	2"	5° 22'
"	14 Tage	200"	32"	29° 0'
Salmiak (1)	?	52"	27"	27° 12'
Quarz.				
Wasser	0 ^h	19.5"	12.5"	36° 29'
"	0 ^h	140"	50"	14° 54' mit Tuch gereinigt.
Gyps.				
Wasser	0 ^h	7.5"	3.75"	6° 47'
"	0 ^h	13"	8.5"	2° 25'
Kalisalpeter (1)	0 ^h	4"	2.5"	13° 58'
Chlormagnesium (1)	0 ^h	7"	6"	5° 14'
Salmiak (1)	0 ^h	8.5"	7"	5° 55'
Glimmer (einaxig).				
Wasser	0 ^h	1.75"	0.6"	2° 33'
Glimmer (zweiaxig).				
Wasser	0 ^h	3"	1.75"	2° 15'
Kalisalpeter (1)	0 ^h	2.25"	1"	

Diese Versuche zeigen, dass unter sonst gleichen Umständen die Entladungszeit des Elektroskops um so

kleiner war, je kleiner der Randwinkel oder je reiner die Oberfläche der festen Substanz war.

Da die Entladungszeit bei derselben Flüssigkeit in den verschiedenen Versuchen verschieden ist, so kann sie nicht allein durch den aufgetragenen Tropfen bedingt sein, sondern muss von der Oberflächenbeschaffenheit der festen Substanz abhängen, die von der aufgetragenen Substanz in verschiedener Weise modificirt worden ist.

Die verschiedene Entladungszeit ist aber sofort erklärt, wenn man annimmt, dass ein kleiner Theil der aufgetragenen Flüssigkeit sich auf der Oberfläche der festen Substanz ausbreitet in einer äusserst dünnen, mit optischen Methoden nicht mehr wahrnehmbaren Schicht; dass der übrige Theil der Flüssigkeit auf der so modificirten oder durch die Flüssigkeit selbst verunreinigten Oberfläche mit einem Randwinkel > 0 liegen bleibt.

Randwinkel und Entladungszeit werden um so kleiner gefunden, je grössere Dicke die erwähnte dünne Flüssigkeitsschicht neben den flachen Flüssigkeitstropfen hat, je reiner die Oberfläche der festen Substanz war.

Dass bei den verschiedenen Versuchen Randwinkel und Entladungszeit oder die Dicke der dünnen Flüssigkeitsschicht neben den flachen Tropfen verschieden gross gefunden werden, kann nicht auffallen, wenn man die Schwierigkeiten bedenkt, die einer vollkommenen Reinigung der Platte im Wege stehen, und wenn man berücksichtigt, wie sehr die allmähliche Verunreinigung der Oberfläche bedingt ist durch zufällig auffallende Staubtheilchen, deren Gegenwart nicht vermieden und deren Einfluss nicht berücksichtigt werden kann.

§. 14.

Einfluss der Geschwindigkeit fallender Tropfen auf die Dicke der dünnen Flüssigkeitsschicht.

Die Entladungszeit des Elektroskops schien unter übr-

gens gleichen Umständen verschieden, je nachdem die Tropfen schnell oder langsam entstanden.

An zwei Hebern von gleichem Durchmesser (1.006 Mm.) (vgl. §. 4) bildeten sich 10 resp. 40 Wassertropfen in der Minute, ein jeder von 19 Mgr. resp. 19.67 Mgr. Gewicht, so dass in der Minute etwa 3.28 □Ctm. resp. 14.15 □Ctm. freie Flüssigkeitsoberfläche entstanden.

Es wurde, wie früher, die Entladungszeit τ_0 und τ des Goldblattelektroskopes bestimmt, bei 8 Mm. Abstand der Platinelektroden ohne und mit Wassertropfen auf einer reinen Spiegelglasplatte. Gleichzeitig wurde auch der Randwinkel gemessen, je nachdem die Tropfen langsam oder schnell entstanden waren.

Z bedeutet die Zeit, welche nach dem Reinigen der Glasplatten verflossen war.

Tabelle 10.
Wasser-Spiegelglas.

Z	langsam			schnell	
	Entladungszeit vor	nach	Rand- winkel.	Ent- ladungs- zeit.	Rand- winkel.
	Auflagen der Tropfen. τ_0	τ		τ	θ
0 ^h	3"	2"	5° 34'	0.82"	3° 20'
0 ^h	1.6"	1"	7° 36'	0.1"	7° 15'
8 Tage	14"	7.5"	8° 10'	8.5"	7° 20'
8 „	9.5"	6.0"	9° 0'	6.5"	8° 11'

Hiernach scheint auf frisch gereinigten Glasplatten ein schnell entstandener Wassertropfen in einer dickeren Schicht sich auszubreiten als ein langsam entstandener Wassertropfen. Bei alten, seit längerer Zeit gereinigten Glasoberflächen ist der Unterschied unmerklich.

Der Randwinkel scheint für schnell gebildete Tropfen kleiner als für langsam gebildete.

Bei wässrigen Lösungen von Chlorcalcium ($\sigma=1.1639$), kohlensaurem Kali ($\sigma=1.4444$) und concentrirter Schwefel-

säure habe ich diesen Unterschied der Entladungszeit bei schnell und langsam entstandenen Tropfen nicht mit Sicherheit nachweisen können. Bei der Lösung von kohlen-säurem Kali und concentrirter Schwefelsäure wurde sogar in mehreren Fällen $\tau_0 > \tau$ gefunden, d. h. die Entladungszeit des Elektroskops wurde durch den zugebrachten Flüssigkeitstropfen vergrößert. Es deutet dies darauf hin, dass eine auf dem Glase schon vorhandene dünne Flüssigkeitsschicht (vielleicht Wasser aus der Atmosphäre) durch den aufgebrachten Tropfen der Salzlösung angezogen und von der Glasoberfläche entfernt wurde.

§. 15.

Hauchbilder.

Endlich findet eine Reihe lange bekannter Erscheinungen, die ich in einer Abhandlung¹⁾ „Ueber Verdichtung von Gasen und Dämpfen an der Oberfläche fester Körper“ zusammengestellt habe, ihre ungezwungene Erklärung durch den Einfluss, den unmerklich dünne Flüssigkeitsschichten an der Oberfläche eines festen Körpers auf die Ausbreitung oder den Randwinkel einer Flüssigkeit ausüben.

Je nach der Substanz und der Dicke der unmerklich dünnen Schicht, mit welcher die Oberfläche einer Flüssigkeit oder eines festen Körpers überzogen ist, ist auch der Randwinkel verschieden gross, den linsenförmige Tropfen oder Tröpfchen von Wasser, Alkohol oder anderen Flüssigkeiten mit der Oberfläche einschliessen, wie ich dies schon früher bei Quecksilber und anderen Flüssigkeiten²⁾ und im ersten Theile dieser Mittheilung (§. 4—7) für feste Substanzen wie Glas, Glimmer, Silber u. s. w. nachgewiesen habe.

Nimmt die Dicke dieser Schicht der Substanz 2 auf dem Körper 1 von 0 bis zu einem Maximalwerthe D zu,

1) Pogg. Ann. CVIII. p. 339. 1859.

2) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 64. 1870.

so ändert sich der Werth des Randwinkels continuirlich von der Grösse θ_1 , der reinen Oberfläche der Substanz 1 entsprechend, bis zu dem der reinen Oberfläche der Flüssigkeit 2 entsprechenden Werthe θ_2 , der dann bei weiterer Zunahme der Dicke ungeändert bleibt.

Dieser Maximalwerth D der Dicke, von welchem an der Randwinkel die constante Grösse θ_2 annimmt, muss im allgemeinen von der Ordnung des Radius der Wirkungssphäre der Molecularkräfte sein. Wenn keine Dichtigkeitsänderungen im Innern der Substanz 2 auftreten (die oben §. 12 ausführlicher besprochen wurden) so wird $D = l$ sein müssen.

Das letztere ist der Fall, wenn die Substanz 2 nicht aus Flüssigkeit, sondern aus einem festen Körper besteht, dessen kleinste Theilchen nur eine langsam eintretende Verschiebung gestatten, so dass man während der Dauer des Versuchs diese Dichtigkeit als constant ansehen kann. Es ist diese Beziehung daher auch von mir zu einer Bestimmung der Grösse l benutzt¹⁾ und gleichzeitig nachgewiesen worden, dass mit wachsender Dicke der festen Substanz 2 sich in der That der Randwinkel einem constanten Werth θ_2 nähert. Dabei wurde unter anderem auch der Randwinkel von Quecksilber gegen Jodsilberschichten verschiedener Dicke auf Glas gemessen.

Die Substanz 2 der dünnen Schicht auf der Oberfläche des festen Körpers 1 kann dabei, wie die Erfahrung lehrt, aus einer festen oder flüssigen Substanz bestehen.

Dass sie auch aus gasförmiger Substanz oder condensirtem Gas bestehen kann, dürfte nicht zu bezweifeln sein, da ich den Einfluss elektrolytisch abgeschiedener Gas-schichten an der Grenzfläche von Quecksilber mit Wasser²⁾ oder verschiedenen Säuren und Salzlösungen³⁾ ausführlich nachgewiesen habe.

1) Pogg. Ann. CXXXVII. p. 402. 1869.

2) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 22. 1870.

3) Pogg. Ann. CLIII. p. 193. 1874.

Hiernach kann also die Oberfläche 1 einem festen Körper oder einer Flüssigkeit angehören und die dünne Schicht 2 aus fester, flüssiger oder gasförmiger Substanz bestehen.

Lässt man den Dampf einer Flüssigkeit 3 auf der kälteren, durch eine dünne Schicht 2 verunreinigten Oberfläche 1 sich absetzen, so bilden die condensirten Tropfen und Tröpfchen einen verschiedenen Randwinkel je nach der Dicke der Schicht 2, die Stellen mit verschiedenem Randwinkel θ reflectiren das Licht in verschiedener Weise und lässt sich danach indirect die verschiedene Dicke der Schicht 2 beurtheilen.

Schlägt sich Wasserdampf auf einer Glas- oder Metallplatte nieder, so hat man ein sogenanntes Hauchbild, wie sie besonders von Moser¹⁾ und Waidele²⁾ untersucht worden sind. Schlägt sich Quecksilber auf einer durch Licht oder Bestrahlung in einer Camera obscura modificirten Jodsilber- oder Bromsilberschicht nieder, so hat man ein sogenanntes Lichtbild oder Daguerrotyp,³⁾ ein Hauchbild mit Quecksilberdampf erzeugt.

Damit die Hauchbilder deutlich erscheinen, muss die Dicke der Schicht 2 kleiner als die oben besprochene Maximaldicke D sein. Für die Entstehung der Hauchbilder ist es also vortheilhaft, möglichst reine Flächen des Körpers 1 anzuwenden. Die festen Oberflächen werden deshalb durch Putzen mit Alkohol, Tripel etc. von der daran haftenden Schicht der Substanz 2 so viel als möglich befreit.

Waidele fand, dass frisch geputzte Silberflächen die Hauchbilder am besten geben, wenn sie den Wasserdampf mit blauer, schlechter, wenn sie ihn mit brauner Färbung condensirten. Dieselbe blaue oder braune Färbung beob-

1) Pogg. Ann. LVI. p. 177; LVII. p. 1. 1842.

2) Pogg. Ann. LIX. p. 255. 1843.

3) C. R. IX. p. 257. 1839.

achtete ich an der dünnen Wasserschicht, die sich neben einem Wassertropfen auf frisch gereinigten Glas- oder Silberflächen ausbreitet. Im ersteren Falle breitet sich ein Theil der Wassertropfen zu einer dickeren Schicht auf der festen Oberfläche aus, ehe die Flüssigkeit am äusseren Rande der Schicht durch Verdampfung verschwunden ist, als im letzteren Falle. Die Schicht zeigt im ersteren Falle eine Newton'sche Farbe höherer Ordnung (Blau I. Ordnung, etwa einer Luftdicke von 0.0002 Mm. entsprechend) als im letzteren (Braun I. Ordnung einer Luftdicke von 0.0001 Mm. entsprechend, wenn man berücksichtigt, dass die dünnste Stelle der Wasserschicht im reflectirten Licht weiss erscheinen muss).¹⁾

Ein auf die Platte gebrachter Tropfen Alkohol, der sich leichter (vgl. oben §. 6) in dickerer Schicht ausbreitet, wie Wasser, zeigt auch schon bei geringerer Reinheit der festen Fläche das Blau I. Ordnung im reflectirten Licht.

Die grössere oder geringere Reinheit, die grössere oder geringere Fähigkeit der festen Fläche, Hauchbilder zu geben, beurtheilt man also nach der grösseren oder geringeren Leichtigkeit, mit der sich Wasser ausbreitet, nach der grösseren oder geringeren Dicke der Wasserschicht, die sich beim Behauchen bildet.

Nach den in §. 4—8 mitgetheilten Messungen zu urtheilen, wird man es trotz aller Vorsicht niemals erreichen, dem festen Körper eine reine Oberfläche auch nur für kurze Zeit zu geben oder eine solche gar für längere Zeit zu erhalten.

So sicher man sagen kann, dass eine dünne Schicht fremder Substanz auf der Oberfläche des festen Körpers 1 ist, oder, wie ich es nennen will, an derselben adhärirt, so schwer dürfte es sein, Natur und chemische Beschaffenheit dieser adhärirenden Schicht genau zu bestimmen. Jedenfalls kann durch die Berührung oder die Nachbarschaft mit anderen festen Körpern oder Flüssigkeiten (porösen

1) Vgl. Pogg. Ann. CXXIX. p. 180. 1866.

Substanzen, geschnittenen Steinen, Münzen) die Dicke der adhärirenden Schicht verkleinert oder durch Zubringen neuer Substanz vergrössert werden. Die Stellen verschiedener Dicke unterscheiden sich nach dem Behauchen durch verschiedene Randwinkel oder verschiedenes Ansehen im Hauchbild.

Legt man ein ausgeschnittenes Blatt Papier auf eine möglichst reine Glasfläche, behaucht den Ausschnitt und lässt das Wasser wieder verdampfen, so reissen die Wasserdämpfe einen Theil der adhärirenden Flüssigkeits- oder Gasschicht mit, die Dicke derselben wird kleiner und der Randwinkel bei nochmaligem Behauchen nach Entfernung des Papierblattes an den unter dem Ausschnitt gelegenen Stellen ebenfalls kleiner. Der Ausschnitt wird im Hauchbild sichtbar.

Elektrische Ströme sind, wie ich an einer anderen Stelle¹⁾ gezeigt habe, besonders geeignet, Flüssigkeiten an der Oberfläche fester Körper in Bewegung zu setzen, selbst solche, die sonst nicht bewegt werden können. Die bewegende Kraft ist unter sonst gleichen Umständen um so grösser, je grösser die Stromdichtigkeit ist. Es kann daher nicht auffallen, dass elektrische Entladungen, die von den erhabenen und vertieften Stellen einer Münze mit grösserer oder geringerer Intensität nach einer Glasoberfläche übergehen, die an der Glasoberfläche adhärirenden Flüssigkeits- oder Gasschichten mehr oder weniger stark fortschaffen. Dazu kommt die erwärmende Wirkung der in der Luftschicht zwischen Münze und Glas übergehenden Entladungen. Die erhabenen und vertieften Stellen müssen sich beim Behauchen wieder als Stellen mit kleinerem oder grösserem Randwinkel im Hauchbilde unterscheiden.

Noch leichter gelingen diese von G. Karsten²⁾ und Riess³⁾ untersuchten elektrischen Hauchbilder auf

1) Pogg. Ann. CXIII. p. 514 u. 592. 1861.

2) Pogg. Ann. LVII. p. 493. 1842.

3) Riess, Reibungselectricität. II. p. 224.

einer frisch geschmolzenen Pechplatte mit einer durch den Schmelzprocess frisch hergestellten, möglichst reinen Oberfläche.

Statt mit dem Wasserdampfe des Hauches lassen sich diese elektrischen Hauchbilder auch mit Quecksilberdampf oder Joddampf¹⁾ erzeugen, die ebenfalls linsenförmige Tröpfchen mit verschiedenem Randwinkel bilden müssen.

Hat man einen elektrischen Funken über die Oberfläche einer Glas-, Glimmer- oder Metallplatte gehen lassen, so wird die adhärirende Schicht an den von der Entladung berührten Stellen so gut wie vollständig entfernt. Bei dem Behauchen wird dann das condensirte Wasser keine linsenförmigen Tropfen mehr bilden, sondern sich ausbreiten zu einer zusammenhängenden Schicht; die vom Funken getroffene Stelle erscheint blank auf mattem Grunde und bildet die von Riess beschriebene elektrische Hauchfigur.

Ich glaube die Resultate der vorstehenden Untersuchung folgendermassen zusammenfassen zu können:

1. Die schon länger bekannten Eigenschaften der gemeinschaftlichen Grenzfläche zweier Flüssigkeiten lassen sich auf die gemeinschaftliche Grenze einer Flüssigkeit und eines festen Körpers übertragen.

2. Die gemeinschaftliche Oberfläche eines festen Körpers 1 und einer Flüssigkeit 2 hat das Bestreben möglichst klein zu werden, oder es herrscht in ihr, wie man auch sagen kann, eine bestimmte, von der geometrischen Gestalt der Oberfläche unabhängige und nur von der Natur der beiden Substanzen 1 und 2 abhängige Oberflächenspannung α_{12} .

3. Die Grösse des Randwinkels eines festen Körpers 1 und einer Flüssigkeit 2, die beide von einer Flüssigkeit 3 begrenzt sind, ist nur durch die Natur der drei Sub-

1) Karsten, Pogg. Ann. LVII. p. 496. 1842.

stanzen bestimmt und von der geometrischen Gestalt der Oberfläche unabhängig.

4. Der von Thomas Young herrührende Hauptsatz der Capillaritätstheorie über die Constanz des Randwinkels der freien Oberfläche eines festen Körpers und einer Flüssigkeit ist ein besonderer Fall des ad 3 ausgesprochenen Satzes, wenn die Flüssigkeit 3 aus Luft besteht.

5. Der Randwinkel kann indirect aus der Messung der Gestalt flacher Tropfen und Blasen durch Rechnung abgeleitet, oder mit reflectirtem Lichte direct gemessen werden.

6. Der Randwinkel der freien Oberfläche verschiedener Flüssigkeiten wie Wasser, Alkohol u. s. w. und wässriger oder alkoholischer Salzlösungen gegen reine Glas-, Kristall- oder Metallflächen scheint 0° . Die Flüssigkeiten breiten sich auf der reinen festen Oberfläche aus.

7. Hat der Randwinkel, wie gewöhnlich, grössere Werthe, so ist die feste Oberfläche mit einer (unmerklich) dünnen Schicht fremder Substanz überzogen, mit deren Dicke sich der Randwinkel ändert.

8. Die Dicke dieser dünnen Schicht darf jedoch einen bestimmten Maximalwerth D nicht übersteigen, der ebenso gross oder grösser wie der Radius der Wirkungssphäre der Molecularkräfte ist.

9. Diese dünne, an der Oberfläche des festen Körpers adhärirende Schicht kann aus fester, flüssiger oder gasförmiger Substanz bestehen.

10. Sie kann auch aus der aufgetragenen Flüssigkeit selbst bestehen, und lässt sich ausser durch den Randwinkel auch noch durch das sogenannte Kriechen der Salze, oder die Elektricitätsleitung an der Oberfläche des festen Körpers, in einzelnen Fällen auch durch die Interferenzfarben des von ihr reflectirten Lichtes nachweisen.

11. Die unmerklich dünnen Schichten derselben Flüssigkeit haben je nach der Dauer und der Art ihrer Entstehung oder je nach der Natur des festen Körpers, an dem sie adhäriren, verschiedene Eigenschaften. Schnell

entstandene Wassertropfen breiten sich auf frisch gereinigten Glasflächen leichter aus, als langsam entstandene.

12. Diese unmerklich dünnen Schichten fremder Substanz scheinen auch den Grund für die Abweichungen von Theorie und Erfahrung bei der Bestimmung der Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenze von Flüssigkeiten und festen Körpern abzugeben.

13. Ist der Randwinkel 0° oder unmöglich, so erfolgt eine Ausbreitung der Flüssigkeit an der Oberfläche des festen Körpers.

14. Bei Flüssigkeiten, die in jedem Verhältniss mischbar sind, verdrängt die Flüssigkeit mit kleinerer Oberflächenspannung α_{12} die mit grösserer Oberflächenspannung α_{13} . Diese Oberflächenspannung und die möglicher Weise eintretende Verdrängung ändern sich aber mit der Natur der festen Substanz. Dies ergänzt die Brücke'sche Theorie der Oberflächendiffusion längs einer festen Wand.

15. Die Gegenwart anderer Flüssigkeiten und besonders von Luft kann die Ausbreitung einer Flüssigkeit an einer festen Wand wesentlich modificiren.

16. Die Abhängigkeit des Randwinkels von der Dicke der unmerklich dünnen Schicht auf der festen Oberfläche erklärt die Hauchbilder von Moser und Waidele mit Wasserdampf, die Lichtbilder von Daguerre mit Quecksilberdampf, die elektrischen Hauchbilder von G. Karsten und Riess mit Wasser-, Quecksilber- und Joddampf.

Heidelberg, den 30. Juni 1877.

II. Ueber die specifische Wärme der Dämpfe und ihre Aenderungen mit der Temperatur; von Eilhard Wiedemann.

In einer früheren Arbeit¹⁾ habe ich für einige Gase die specifischen Wärmen und deren Aenderungen mit der Temperatur zu bestimmen gesucht. Die vorliegende soll dieselbe Aufgabe für eine Anzahl Dämpfe lösen. Dabei war es zugleich meine Absicht, zu untersuchen, ob nicht eine Beziehung zwischen den Aenderungen der specifischen Wärmen der Flüssigkeiten und den Aenderungen der ihnen zugehörigen Dämpfe vorhanden ist. Bestimmungen der specifischen Wärmen der Dämpfe waren bisher, mit Ausnahme einiger neueren Messungen von Winkelmann, auf die ich am Schlusse der Arbeit noch zurückkommen werde, nur von Regnault ausgeführt worden.

Regnault's Methode ist im wesentlichen folgende: Aus einer Retorte wird ein Dampfstrom entwickelt, der in einem Erwärmungsapparat zuerst auf eine Temperatur t^0 , dann auf eine zweite t_1^0 , die beide höher als sein Siedepunkt waren und möglichst weit von einander lagen erhitzt wurde. Er wurde dann in einem Calorimeter condensirt und die Wärmemengen Q und Q_1 bestimmt, die dabei abgegeben wurden. Es setzen sich dieselben aus drei Theilen zusammen; einmal aus der Wärmemenge, die der Dampf bei seiner Abkühlung von t^0 resp. t_1^0 bis zur Condensationstemperatur abgibt, dann der latenten Dampfwärme und endlich derjenigen Wärmemenge, die bei der Abkühlung der Flüssigkeit von der Condensationstemperatur bis zur Endtemperatur des Calorimeters frei wird. Die Differenz $Q_1 - Q$ entspricht der dem Dampfe bei der Erwärmung von t^0 bis t_1^0 zuzuführenden Wärmemenge und ist, wenn c seine mittlere

1) Pogg. Ann. CLVII. p. 1—42.

specifische Wärme zwischen t^0 und t_1^0 bezeichnet, gegeben durch: $Q_1 - Q = c(t_1 - t)$.

Hieraus lässt sich c unmittelbar berechnen.

Regnault bestimmte Q_1 und Q gewöhnlich nicht aus einem Versuche, sondern aus einer ganzen Reihe, die bei wenig von einander verschiedenen Temperaturen angestellt wurden.

Diese Methode leidet an dem Uebelstande, dass die in Q_1 und Q von der Abkühlung des Dampfes herrührenden Wärmemengen nur einen kleinen Bruchtheil der gesammten abgegebenen Wärmemenge ausmachen, so dass, selbst wenn Q und Q_1 ziemlich bedeutend sind, $Q_1 - Q$ nur klein ist, und also kleine Fehler in der Bestimmung der einen oder anderen Grösse bedeutende Fehler in der von c nach sich ziehen. So ist zum Beispiel für:

	Q_1	Q	t_1	t
Wasser . . .	696.41	647.93	231.11	127.70
Aether . . .	795.98	117.60	229.68	65.20
Chloroform . .	97.357	79.980	228.38	117.46

Wir sehen daraus, dass wenn beim Wasser, Aether oder Chloroform in der Bestimmung von Q_1 etwa ein Fehler von 1% gemacht ist, derselbe in $(Q_1 - Q)$ einen solchen von etwa 12%, 3%, $4\frac{1}{2}\%$ bedingt. Dass nichtsdestoweniger die aus verschiedenen Reihen auf die oben besprochene Weise als Mittelwerthe erhaltenen specifischen Wärmen der Dämpfe so gut unter einander übereinstimmen, ist ein neuer Beweis für die ungemeine Sorgfalt, mit der Regnault seine Versuche ausgeführt hat. So ergaben sich bei verschiedenen Reihen von Versuchen die specifischen Wärmen der Dämpfe folgende Mittelwerthe:

bei Wasser	0.46881	0.48111	0.48080	0.47963
„ Aether	0.47670	0.48261		
„ Alkohol	0.45567	0.45116		
„ Schwefelkohlenstoff	0.1602	0.1544		

Betrachtet man aber die einzelnen Bestimmungen jeder Reihe und combinirt je eine Bestimmung bei einer

niederen Temperatur mit einer bei einer höheren, so werden die Abweichungen beträchtlich grösser und betragen etwa 5—7 %.

Da man ferner, um die Fehler möglichst zu verkleinern, die höchste Temperatur möglichst gross wählen muss, so sind Versuche über die Aenderung der specifischen Wärme nach dieser Methode nicht ausführbar, um so weniger, als die niedrigste Temperatur, auf die der Dampf erhitzt werden kann, stets höher als der Siedepunkt sein muss.

Ich habe deshalb die Messungen so angestellt, dass der Dampf sich nicht im Calorimeter condensiren konnte, sondern dasselbe noch in Gasform durchströmte. Dazu wurde der Erwärmungsapparat und das Calorimeter evacuirt und die Anfangstemperatur des letzteren so hoch gewählt, dass sich bei dem Drucke, der im Apparat vorhanden war, kein Dampf darin niederschlagen konnte. Die gesammte an das Calorimeter abgegebene Wärmemenge rührt also allein von der Abkühlung des Dampfes her.

Die specielle Anordnung des Apparates war folgende:

I. Zum Entwickeln der Dämpfe diente ein Messinggefäss mit zickzackförmig gebogener Bodenplatte (Taf. II Fig. 4a). Es war 13 Ctm. lang, 3 Ctm. breit, 6 Ctm. hoch. Der Ansatz *a* diente zum Eingiessen der Flüssigkeit; *c* ist ein Hahn, dessen Ansatz *d* durch einen dickwandigen Kautschukschlauch mit dem Rohr *mn* des Erwärmungsapparates verbunden wurde¹⁾. Das Gefäss tauchte fast ganz in ein Wasserbad. Die Auszackungen seines Bodens sollten dem Wasser des letzteren eine möglichst grosse Oberfläche bieten, um so die Temperatur der verdampfenden Flüssigkeit und damit die Verdampfung selbst constant zu erhalten. Benutzte man ein Glasgefäss oder ein einfaches cylindrisches Messinggefäss, so fand zwar in den ersten

1) cf. die Figur bei der früheren Arbeit.

Augenblicken nach Oeffnung des Hahnes *c*, wenn der Dampf zu entweichen begann, eine sehr lebhaftc Entwicklung desselben statt; aber bald wurde dieselbe schwächer und hörte bei dem Glasgefässe fast vollkommen auf, da die durch die Verdampfung verbrauchte Wärme nicht genügend schnell durch Leitung wieder ersetzt werden konnte. Bei der obigen Form des Verdampfungsapparates blieb dagegen der Dampfstrom fast ganz constant, wie sich aus der Regelmässigkeit des Ganges des Thermometers im Calorimeter ersehen liess; nur durfte der Hahn *c* nicht zu plötzlich geöffnet werden.

Bei den vielen Löthungen an dem obigen Apparate war es wohl möglich, dass eine derselben bei dem von aussen wirkenden Drucke aufsprang. Es wurde deshalb nach jeder Versuchsreihe mit einem Dampfe die Unversehrtheit des Apparates dadurch geprüft, dass man das Gefäss getrocknet und ausgepumpt 24 Stunden unter Wasser stehen liess und vor- und nachher sein Gewicht bestimmte. Da dasselbe während der definitiven Versuche sich stets als gleich ergab, so war das Gefäss dicht geblieben.

II. Der Erwärmungsapparat und das Calorimeter waren die nämlichen, die bereits bei den Versuchen mit den Gasen gedient hatten; doch musste die Verbindung zwischen beiden jetzt in einer etwas anderen Weise hergestellt werden. Früher wurde der aus dem Erwärmungsapparat herausragende letzte Theil des Erwärmungsrohres in einem Kork befestigt, der selbst wieder in den am Calorimeter angelötheten Ansatz eingesteckt war. Bei den niedrigen Drucken aber, die bei den Versuchen mit den Dämpfen im Inneren des Apparates vorhanden waren, war die Anwendung einer Korkverbindung unstatthaft; es wurde deshalb (Taf. II Fig. 4b) der Neusilberansatz *b* am Erwärmungsapparate schwach konisch ausgebohrt, in ihn ein kleines Neusilberöhrchen eingeschliffen, das dann in einen kleinen Kautschukstöpsel, der in dem Ansätze *a* des Calorimeters befestigt wurde, ein-

gesetzt war. Es war so freilich gegen früher die von dem Erwärmungsapparat zum Calorimeter übergeleitete Wärmemenge auf etwa das Doppelte vermehrt; doch bewährte sich der Verschluss als recht dicht, besonders wenn man zwischen die beiden in einander eingeschliffenen Röhren eine Spur Fett brachte.

III. Zwischen dem Calorimeter und der zum Evacuiren dienenden Pumpe (meist war es eine Arzberger'sche Wasserpumpe) wurden folgende Apparate eingeschaltet: zunächst ein horizontal liegendes T-Rohr, dessen einer durch einen Hahn *f* verschliessbarer Schenkel vertical nach unten kurz umgebogen und durch einen Kautschukschlauch mit dem Rohr des Silbergefässes verbunden war, durch das die Gase und Dämpfe dasselbe verliessen. Sein querlaufender Arm, der gleichfalls einen Hahn trug, führte zu einem Quecksilbermanometer, sein dritter Schenkel endlich war mit einem Schlangenrohr aus Glas verbunden, das von einem Kältegemisch, resp. von mit Eis gekühltem Wasser (beim Benzin), umgeben war und in dem sich die Dämpfe verdichten. Das Schlangenrohr war an eine Glaskugel angeschmolzen, an die sich oben und unten Röhren ansetzten. Die untere dient zum Ablassen der condensirten Flüssigkeit, die obere ist rechtwinklig umgebogen, trägt einen Hahn und ist in Verbindung mit einer leeren Flasche, die dazu dient, etwa aus der nächsten Flasche zurücktretende Flüssigkeit aufzufangen. In dieser befand sich nämlich Schwefelsäure oder Alkohol, um einen weiteren Theil der Dämpfe zu absorbiren. Zwischen diese Flasche und die Arzberger'sche Wasserpumpe war noch eine grössere, etwa 7 Liter fassende eingeschaltet, um etwaige Unregelmässigkeiten des Druckes auszugleichen.

Das Rücksteigen des Wassers aus der Arzberger'schen Pumpe verhindert eine durch einen doppelt durchbohrten Stöpsel verschlossene Flasche. Durch das eine Loch führte ein mit der Pumpe verbundenes Rohr bis zum Boden, durch das andere dagegen ein an einer

Stelle erweitertes Glasrohr, in dem sich ein conischer, oben darin eingeschliffener Schwimmer befand (Taf. II Fig. 4c). Ward bei einer Verminderung des Druckes Wasser in den Apparat eingesogen, so hob sich der Schwimmer und schloss ihn gegen die Pumpe hermetisch ab.

Die Versuche wurden folgendermaassen angestellt:

Während die Wasserpumpe bei geschlossenem Hahne *f* die betreffenden Räume hinlänglich weit (bis auf 40 bis 100 Mm. Druck) auspumpte, wurde das die zu untersuchende Flüssigkeit enthaltende Gefäss mit zickzackförmigem Boden gewogen. Dann wurde es in das mit Wasser von passender Temperatur gefüllte Bad getaucht und bei geschlossenem Hahne *c* mit dem Erwärmungsapparat verbunden. Das Calorimeter wurde dann angesetzt und der Hahn *f* geöffnet, wodurch auch das Calorimeter und der Erwärmungsapparat evacuirt wurden. Nun las man während 5—10 Minuten, die an einer Secundenuhr gemessen wurden, die Temperatur des Calorimeters ab, öffnete mit der Minute langsam den Hahn *c* und beobachtete wieder den Gang des Thermometers. Nach einer bestimmten Zeit, wenn das Calorimeter durch den durchgehenden Dampfstrom hinlänglich erhitzt war, wurde derselbe abgesperrt und zunächst von halber zu halber Minute, dann von Minute zu Minute die Temperaturänderungen bestimmt.

Die Anfangs- und Endbestimmungen dienten wie früher zur Feststellung der Correctionen. Je nach der Natur der untersuchten Dämpfe wurde die Anfangstemperatur des Calorimeters höher oder niedriger genommen, um jede Condensation in demselben zu verhindern. Dass keine solche eintrat, liess sich mit Leichtigkeit an dem regelmässigen Gange der Erwärmung des Calorimeters verfolgen. Wurden die Drucke so gewählt, dass eine wenn auch nur schwache Condensation auftrat, so zeigte sich in der ersten Minute eine sehr starke Temperatursteigerung, dann trat ein stationärer Zustand ein, indem bei der höheren Temperatur des Calorimeters der

condensirte Dampf zu verdampfen begann. Am schwierigsten waren die Versuche bei dem bei 78° siedenden Benzin.

Kurz vor dem Oeffnen des Hahnes *f* und unmittelbar nach dem Schliessen desselben wurde ferner die während des Versuches möglichst constant gehaltene Temperatur des Paraffinbades abgelesen.

Zum Schlusse wurde endlich der Entwicklungsapparat wieder gewogen, seine Gewichtsabnahme gab unmittelbar die Menge des fortgegangenen Dampfes, die das Calorimeter erwärmt hatte.

Nach Regnault können wir die Wärmemenge Q , die einem Gase bei der Erwärmung von 0° bis t° zugeführt werden muss, darstellen durch:

$$Q = c_0 t + \alpha t^2$$

Die wahre specifische Wärme bei t° wird dann:

$$\frac{dQ}{dt} = c_0 + 2\alpha t = c_t$$

Aus unseren Beobachtungen lassen sich unmittelbar die Grössen c_0 , d. h. die specifische Wärme bei 0° , und 2α d. h. die Aenderung derselben für einen Grad berechnen.¹⁾ Die Gleichungen für Q und c_t sind für jeden einzelnen Dampf bei den Tabellen angegeben. Die die relativen mittleren specifischen Wärmen bestimmenden Grössen c_0' und α' in der Gleichung:

$$c_t = c_0' + 2\alpha' t,$$

die wir erhalten, wenn wir die gewöhnlichen specifischen Wärmen mit der Dichte der betreffenden Gase bezogen auf Luft multipliciren, werden wir nach Anführung der Beobachtungsergebnisse für die einzelnen beobachteten Dämpfe in einer Tabelle zusammenstellen.

Um die durch unsere Versuche gefundenen specifischen Wärmen mit den von Regnault bestimmten ver-

1) Vgl. Pogg. Ann. CLVII. p. 18.

gleiches zu können, müssen wir aus ihnen die mittleren specifischen Wärmen zwischen den Temperaturen t und t_1 berechnen, zwischen denen letzterer seine Versuche angestellt hat. Die mittlere specifische Wärme zwischen t und t_1 sei c , dann ist die zum Erwärmen von einem Gramm des betreffenden Körpers von t auf t_1 verbrauchte Wärmemenge:

$$c (t_1 - t).$$

Andererseits ist dieselbe aber auch gleich der Wärmemenge, welche man braucht, um 1 Gr. von 0° bis t_1 zu erwärmen, weniger der, die man braucht, um es von 0° bis t zu erwärmen, es ist also:

$$c (t_1 - t) = c_0 t_1 + \alpha t_1^2 - c_0 t - \alpha t^2$$

oder es ist:

$$c = c_0 + \alpha (t_1 + t).$$

Wir werden bei jeder einzelnen Substanz unsere Zahlen mit den von Regnault gefundenen zusammenstellen.

Die sämmtlichen untersuchten Substanzen waren von Hrn. Kahlbaum in Berlin bezogen und auf ihre Reinheit geprüft resp. noch einmal fractionirt worden.

Die folgenden Tabellen enthalten die für die verschiedenen untersuchten Dämpfe nach der oben erörterten Methode erhaltenen und berechneten Resultate; dabei ist:

- p die ungefähre Temperatur des Bades;
- W das Gewicht des Wassers im Calorimeter. Der Wasserwerth des Calorimeters selbst war wie früher 5.464;
- G das Gewicht der verdampften Flüssigkeit in Grammen;
- n die Dauer des Versuches in Minuten;

- a die in der Minute durch das Calorimeter geströmte Dampfmenge in Grammen;
- τ die Temperatur der Umgebung;
- T die mittlere Temperatur des Calorimeters in der Anfangsperiode;
- m die Temperaturerhöhung des Calorimeters in jeder Minute der Anfangsperiode;
- T_1 die mittlere Temperatur des Calorimeters in der Endperiode;
- m_1 die Temperaturerhöhung des Calorimeters in jeder Minute der Endperiode;
- k u. α die Pogg. Ann. CLVII. p. 15 erörterten Constanten;
- ϑ die beobachtete Temperaturerhöhung des Calorimeters;
- ϑ_1 die corrigirte Temperaturerhöhung des Calorimeters;
- t die mittlere Temperatur des Calorimeters;
- M die Temperatur des Erwärmungsgefäßes;
- Θ die Temperaturerniedrigung des Gases;
- c die mittlere specifische Wärme des Gases zwischen M und t .

I. Chloroform.

Versuche zwischen 117.5° und 26.9°.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
<i>W</i>	61.20	60.30	59.90	59.80	61.30	61.12	62.10
<i>G</i>	35.50	31.83	36.02	34.40	36.75	37.63	35.05
<i>n</i>	5 $\frac{1}{2}$	5 $\frac{3}{4}$	5	5 $\frac{1}{2}$	5 $\frac{1}{2}$	6	5
<i>a</i>	6.46	5.50	7.20	6.25	6.68	6.27	7.01
<i>r</i>	23.40	23.60	24.60	20.40	20.60	20.80	2.10
<i>T</i>	24.17	23.72	22.83	21.89	20.43	21.25	22.7
<i>m</i>	0.23	0.24	0.256	0.22	0.24	0.25	0.27
<i>T₁</i>	32.55	32.00	31.11	30.47	29.13	30.20	31.48
<i>m₁</i>	0.08	0.10	0.102	0.076	0.10	0.106	0.12
<i>k</i>	0.244	0.260	0.224	0.245	0.232	0.257	0.30
<i>α</i>	0.0179	0.0169	0.0187	0.0168	0.0161	0.0161	0.0171
<i>θ</i>	8.26	7.50	8.09	7.90	7.91	8.49	7.88
<i>θ₁</i>	7.34	6.31	7.16	6.98	7.01	7.07	6.79
<i>t</i>	28.1	28.0	27.8	26.3	24.9	25.8	27.15
<i>M</i>	121.8	119.9	117.7	118.8	114.1	111.9	118.2
<i>Θ</i>	93.7	91.9	89.9	92.5	89.2	86.1	91.05
<i>c</i>	0.1471	0.1418	0.1445	0.1432	0.1427	0.1453	0.1438

Versuche zwischen 189.8° und 28.3°.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
<i>W</i>	61.65	60.15	60.10	61.50	61.50	60.30
<i>G</i>	21.96	21.10	20.64	20.51	18.22	17.86
<i>n</i>	2 $\frac{3}{4}$	3	3	3 $\frac{1}{2}$	3 $\frac{1}{2}$	4 $\frac{1}{2}$
<i>a</i>	7.98	7.03	6.88	5.86	5.21	3.97
<i>r</i>	18.00	18.40	19.20	19.40	19.80	22.20
<i>T</i>	23.89	23.70	23.72	21.70	22.67	22.13
<i>m</i>	0.46	0.434	0.480	0.470	0.50	0.48
<i>T₁</i>	35.32	34.33	34.15	32.40	32.86	32.48
<i>m₁</i>	0.284	0.24	0.29	0.283	0.31	0.33
<i>k</i>	0.55	0.53	0.56	0.51	0.55	0.47
<i>α</i>	0.0154	0.0182	0.0182	0.0175	0.0187	0.0146
<i>θ</i>	9.42	9.29	8.69	8.74	8.59	8.43
<i>θ₁</i>	8.05	7.80	7.25	7.27	6.76	6.46
<i>t</i>	29.63	29.0	29.0	26.84	28.0	27.1
<i>M</i>	192.35	190.6	185	186.5	193.7	190.5
<i>Θ</i>	162.73	161.6	156	159.66	165.7	163.4
<i>c</i>	0.1512	0.1501	0.1476	0.1486	0.1499	0.1456

p etwa 30° bis 33°.

Für die mittlere spezifische Wärme zwischen 117.5° und 26.9° ergibt sich im Mittel:

$$0.1441.$$

Die grösste Abweichung davon beträgt 0.0030.

Für die mittlere spezifische Wärme zwischen 189.8° und 28.3° ergibt sich im Mittel:

$$0.1489.$$

Die grösste Abweichung davon beträgt 0.0034.

Für das Chloroform ergibt sich hieraus:

$$Q = 0.1341 t + 0.00006770 t^2$$

$$c_t = 0.1341 + 0.0001354 t.$$

Für die mittlere spezifische Wärme zwischen 117° und 228° fand Regnault:

$$0.1567.$$

Aus meinen Beobachtungen ergibt sich 0.1573, also fast ganz gleich.

II. Bromäthyl.

Versuche zwischen 116.4° und 27.9° .

Versuche zwischen 189.5° und 29.5° .

	1.	2.	3.	4.		1.	2.	3.	4.
6.					W	61.12	60.42	60.2	60.80
60.30	W	60.67	60.75	61.85	G	21.05	16.67	18.53	20.43
17.86	G	37.20	34.24	33.96	n	12 $\frac{2}{3}$	2	2 $\frac{1}{2}$	2 $\frac{1}{2}$
4 $\frac{1}{2}$	n	5	4 $\frac{3}{4}$	3 $\frac{3}{4}$	a	12.63	8.33	7.41	8.17
3.97	a	7.44	7.21	9.06	r	21.80	20.0	22.8	23.2
22.20	r	19.8	20.2	20.5	T	25.88	24.03	22.89	23.73
22.13	T	21.81	23.82	23.69	m	0.39	0.444	0.472	0.503
0.48	m	0.19	0.202	0.19	T ₁	36.39	34.05	34.37	36.11
32.48	T ₁	30.96	32.31	31.96	m ₁	0.19	0.285	0.29	0.27
0.38	m ₁	0.05	0.054	0.04	k	0.468	0.508	0.473	0.513
0.47	k	0.228	0.265	0.248	a	0.0190	0.0160	0.0159	0.0188
0.0146	a	0.0193	0.0174	0.0181	g	9.13	8.12	9.46	10.16
8.43	g	8.58	8.12	7.73	g ₁	8.39	7.11	8.07	8.76
6.46	g ₁	8.03	7.52	7.25	t	31	28.85	28.8	29.27
27.1	t	26.5	28.04	27.9	M	189.7	188.7	193.5	192.2
90.5	M	114.2	116.7	116.7	Θ	152.7	159.85	164.7	162.93
63.4	Θ	87.7	88.66	88.8	c	0.1738	0.1757	0.1736	0.1744
0.1456	c	0.1591	0.1639	0.1618					

p etwa 25° bis 26° .

Die mittlere spezifische Wärme zwischen 116.4° und 27.9° beträgt im Mittel:

$$0.1611.$$

Die grösste Abweichung davon ist 0.0028.

Die mittlere spezifische Wärme zwischen 189.5° und 29.5° beträgt im Mittel:

$$0.1744.$$

Die grösste Abweichung davon ist 0.0017.

Für das Bromäthyl ergibt sich:

$$Q = 0.1354 t + 0.0001780 t^2$$

$$c_t = 0.1354 + 0.0003560 t$$

Regnault fand zwischen 77.7 und 196.5 :

$$c = 0.1896.$$

Aus meinen Beobachtungen ergibt sich:

$$c = 0.1841.$$

Die Abweichung beträgt etwa 3% .

III. Benzin.

Versuche zwischen 115.1° und 34.1° .

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
<i>W</i>	61.52	61.10	62.76	59.55	59.50	61.75	59.65
<i>G</i>	18.87	20.78	21.25	19.45	15.00	19.74	18.75
<i>n</i>	7	6	$5\frac{1}{2}$	$5\frac{1}{2}$	$8\frac{1}{2}$	7	6
<i>a</i>	2.69	3.46	3.85	3.55	2.12	2.82	3.13
<i>r</i>	23.46	24.06	24.6	24.9	24.20	26.00	26.00
<i>T</i>	29.63	30.18	29.99	29.99	30.38	29.87	30.69
<i>m</i>	0.102	0.12	0.13	0.13	0.164	0.16	0.16
<i>T₁</i>	36.79	38.00	37.93	37.80	37.64	37.76	38.74
<i>m₁</i>	-0.004	-0.032	-0.012	-0.026	0.043	0.015	0.016
<i>k</i>	0.194	0.240	0.229	0.232	0.264	0.231	0.244
<i>α</i>	0.0148	0.0194	0.0178	0.0201	0.0167	0.0184	0.0179
<i>θ</i>	6.98	7.65	7.72	7.68	5.8	7.57	7.63
<i>θ₁</i>	6.68	7.37	7.38	7.44	4.88	6.95	7.10
<i>t</i>	33.4	34.2	33.5	34.1	34.2	34	34.9
<i>M</i>	112.5	114.6	113.6	115.8	120.2	113.7	115.0
<i>Θ</i>	79.1	80.4	80.1	81.7	86.	79.7	80.1
<i>c</i>	0.2997	0.2936	0.2958	0.3044	0.2941	0.2976	0.3078

Versuche zwischen 179.5° und 35.2°.

	1.	2.	3.	4.	5.
<i>W</i>	59.28	59.78	59.72	60.50	59.78
<i>G</i>	8.92	11.06	9.62	8.95	10.32
<i>n</i>	2	3	2½	3	4
<i>a</i>	4.46	3.68	3.85	2.98	2.58
<i>τ</i>	25.20	24.80	27.00	27.00	27.20
<i>T</i>	32.67	31.21	29.38	30.27	30.23
<i>m</i>	0.284	0.30	0.40	0.36	0.344
<i>T</i> ₁	40.86	40.90	39.42	39.08	39.87
<i>m</i> ₁	0.116	0.136	0.22	0.20	0.16
<i>k</i>	0.437	0.4085	0.443	0.420	0.402
<i>α</i>	0.0205	0.0169	0.0179	0.0182	0.0191
<i>θ</i>	7.26	8.69	8.62	7.46	8.50
<i>θ</i> ₁	6.73	7.85	7.52	6.44	7.34
<i>t</i>	36.8	35.10	34.65	34.7	35.1
<i>M</i>	182.5	175.95	186.00	178.1	174.8
<i>Θ</i>	145.7	140.85	151.35	143.4	139.7
<i>c</i>	0.3353	0.3290	0.3364	0.3294	0.3322

p etwa 38° bis 40°.

Die mittlere spezifische Wärme zwischen 115.1° und 34.1° beträgt im Mittel:

0.2990.

Die grösste Abweichung davon ist:

0.0098.

Die mittlere spezifische Wärme zwischen 179.5° und 35.2° beträgt im Mittel:

0.3325.

Die grösste Abweichung davon ist 0.0041.

Für das Benzin ergibt sich:

$$Q = 0.2237 t + 0.0005114 t^2$$

$$c_t = 0.2237 + 0.0010228 t.$$

Regnault fand zwischen 116° und 218°

$$c = 0.3754.$$

Meine Beobachtungen ergeben 0.3946.

Die Differenz beträgt etwa 5%.

IV. Aceton.

Versuche zwischen 110.1° und 26.2°.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
<i>W</i>	60.25	59.75	61.60	60.25	60.45	59.45
<i>G</i>	17.58	16.80	18.20	14.87	15.74	15.48
<i>n</i>	4	4	4	3	3½	3¼
<i>a</i>	4.39	4.20	4.59	3.96	4.44	4.76
<i>τ</i>	21.30	21.60	21.88	22.40	23.20	23.30
<i>T</i>	22.48	20.69	21.90	23.02	22.33	21.23
<i>m</i>	0.180	0.18	0.18	0.238	0.202	0.23
<i>T</i> ₁	30.95	28.93	30.48	31.58	30.96	29.74
<i>m</i> ₁	0.052	0.06	0.044	0.086	0.078	0.095
<i>k</i>	0.20	0.193	0.18	0.249	0.214	0.253
<i>α</i>	0.0151	0.0146	0.0158	0.0177	0.0144	0.0178
<i>θ</i>	7.97	7.69	8.07	7.79	7.98	7.82
<i>θ</i> ₁	7.44	7.05	7.58	7.22	7.38	6.96
<i>t</i>	26.7	24.8	26.2	27.3	26.6	25.4
<i>M</i>	106.65	104.8	105.9	118.7	113.9	110.5
<i>Θ</i>	79.95	80.0	79.7	91.4	87.3	85.1
<i>c</i>	0.3476	0.3420	0.3504	0.3434	0.3540	0.3434

Versuche zwischen 179.3° und 27.3°.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
<i>W</i>	61.70	59.90	61.77	61.10	60.90	59.89	60.43
<i>G</i>	9.96	9.40	8.75	9.04	9.19	9.00	9.04
<i>n</i>	2½	2½	2½	2½	2	2	1¾
<i>a</i>	3.99	3.60	3.50	4.17	4.60	4.50	5.17
<i>τ</i>	20.2	20.60	21.40	21.60	23.30	24.10	24.60
<i>T</i>	23.04	22.13	20.24	22.63	21.38	21.68	22.87
<i>m</i>	0.426	0.48	0.50	0.48	0.556	0.46	0.496
<i>T</i> ₁	34.02	33.28	31.21	33.19	32.99	32.40	33.39
<i>m</i> ₁	0.24	0.286	0.34	0.296	0.36	0.30	0.32
<i>k</i>	0.474	0.507	0.517	0.498	0.524	0.424	0.467
<i>α</i>	0.0169	0.0174	0.0146	0.0174	0.0165	0.0149	0.0167
<i>θ</i>	10.04	9.59	8.7	8.69	9.39	8.84	8.54
<i>θ</i> ₁	8.84	8.21	7.41	7.57	8.07	7.78	7.42
<i>t</i>	28.4	27.93	26	27	27.0	26.9	27.9
<i>M</i>	184.8	180.45	179.1	178.2	183.1	177.0	172.7
<i>Θ</i>	156.4	152.52	153.1	151.2	156.1	150.1	144.8
<i>c</i>	0.3811	0.3739	0.3718	0.3683	0.3733	0.3764	0.3731

p etwa 30° bis 33°.

Für die mittlere spezifische Wärme zwischen 110.1° und 262° ergibt sich im Mittel:

$$0.3468.$$

Die grösste Abweichung davon beträgt 0.0072.

Für die mittlere spezifische Wärme zwischen 179.3° und 27.3° ergibt sich im Mittel:

$$0.3740.$$

Die grösste Abweichung davon beträgt 0.0051.

Für das Aceton ergibt sich:

$$Q = 0.2984 t + 0.0003869 t^2$$

$$c_t = 0.2984 + 0.0007738 t.$$

Für die mittlere spezifische Wärme des Acetons zwischen 129° und 233° fand Regnault 0.4125.

Aus meinen Beobachtungen ergibt sich 0.3946, also um 5% kleiner.

V. Essigäther.

Versuche zwischen 113.4° und 32.9° .

7.		1.	2.	3.	4.	5.	6.
60.43	<i>W</i>	61.67	63.05	61.45	61.40	60.25	61.95
9.04	<i>G</i>	23.23	20.70	19.80	21.22	21.18	22.70
$13\frac{1}{4}$	<i>n</i>	6	5	5	6	7	6
5.17	<i>a</i>	3.88	4.14	3.96	3.54	3.03	3.78
24.60	<i>r</i>	19.00	19.50	20.00	19.6	19.6	19.7
22.87	<i>T</i>	27.98	28.59	28.4	29.43	28.73	27.97
0.496	<i>m</i>	0.074	0.086	0.098	0.056	0.064	0.092
33.39	<i>T</i> ₁	37.18	37.08	37.11	37.06	36.89	36.8
0.32	<i>m</i> ₁	-0.10	-0.073	-0.074	-0.112	-0.112	-0.08
0.467	<i>k</i>	0.244	0.26	0.282	0.272	0.260	0.2366
0.0167	<i>a</i>	0.0189	0.0189	0.0208	0.0220	0.0216	0.0175
8.54	<i>θ</i>	9.51	8.59	8.38	7.87	8.4	8.98
7.42	<i>θ</i> ₁	9.63	8.62	8.36	8.13	8.52	8.95
27.9	<i>t</i>	32.8	33.13	33.1	33.48	32.08	32.6
172.7	<i>M</i>	116.2	116.13	116.2	109.2	111.28	111.5
144.8	<i>Θ</i>	83.4	83.0	83.1	75.7	79.2	78.9
0.3731	<i>c</i>	0.3330	0.3421	0.3400	0.3384	0.3334	0.3368

p etwa 40 bis 43.

Versuche zwischen 188.8° und 34.5°.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
<i>W</i>	60.77	62.35	60.8	60.33	60.77	60.30	60.20	60.15	59.90
<i>G</i>	8.46	11.25	12.08	9.28	8.53	9.28	10.47	9.90	11.15
<i>n</i>	$\frac{21}{2}$	$\frac{21}{2}$	$\frac{3}{3}$	$\frac{21}{4}$	$\frac{21}{2}$	$\frac{21}{4}$	$\frac{21}{2}$	$\frac{21}{2}$	$\frac{41}{2}$
<i>a</i>	3.38	4.50	4.02	4.12	3.41	4.12	4.19	3.96	2.48
<i>τ</i>	19.2	19.4	20.0	20.7	21.4	21.8	22.2	19.40	19.4
<i>T</i>	30.72	30.10	28.71	29.88	30.57	29.66	29.38	28.58	27.28
<i>m</i>	0.254	0.22	0.238	0.32	0.286	0.258	0.28	0.204	0.274
<i>T₁</i>	39.39	39.73	39.36	39.62	39.79	39.64	40.20	38.26	38.07
<i>m₁</i>	0.068	0.022	0.034	0.11	0.11	0.07	0.104	0.00	0.032
<i>k</i>	0.506	0.440	0.404	0.518	0.461	0.406	0.397	0.398	0.451
<i>u</i>	0.0214	0.0206	0.0191	0.0215	0.0191	0.0188	0.0163	0.0211	0.0224
<i>g</i>	7.95	9.28	9.75	8.74	8.09	9.03	9.70	9.29	10.12
<i>g₁</i>	7.45	8.93	9.32	8.29	7.55	8.65	9.21	8.98	9.45
<i>t</i>	35.2	35.1	34.2	34.7	35.40	34.63	34.8	33.43	33.0
<i>M</i>	195.0	179.3	174.2	191.0	193.2	198.73	190.4	195.73	180.6
<i>θ</i>	159.8	144.2	140.0	156.3	157.8	164.1	155.6	162.3	147.6
<i>c</i>	0.3650	0.3733	0.3651	0.3760	0.3715	0.3738	0.3714	0.3667	0.3754

Die mittlere specifische Wärme zwischen 113.3° und 32.9° ergibt sich im Mittel zu:

$$0.3374.$$

Die grösste Abweichung davon beträgt 0.0047.

Die mittlere specifische Wärme zwischen 188.8° und 34.4° beträgt im Mittel:

$$0.3709.$$

Die grösste Abweichung davon ist 0.0056.

Für den Essigäther ist:

$$Q = 0.2738 t + 0.0004350 t^2$$

$$c_t = 0.2738 + 0.0008700 t.$$

Regnault fand zwischen 115° und 219° :

$$c = 0.4008.$$

Meine Beobachtungen ergeben:

$$c = 0.4190.$$

Die Abweichung beträgt etwa $5^{\circ}/_{0}$.

VI. Aether.

Versuche zwischen 111° und 25.4° .

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
<i>W</i>	60.25	60.00	60.00	60.30	60.80	60.35	59.9	60.25
<i>G</i>	14.75	15.58	16.09	15.63	17.10	14.43	17.86	19.61
<i>n</i>	$1\frac{1}{2}$	2	2	2	2	$1\frac{5}{6}$	$2\frac{3}{4}$	3
<i>a</i>	9.83	7.79	8.04	7.81	8.55	7.87	6.49	6.54
<i>r</i>	20.6	20.6	17.80	17.80	16.6	17.10	17.30	17.60
<i>T</i>	18.94	21.08	20.54	20.25	20.63	20.83	20.09	19.99
<i>m</i>	0.233	0.174	0.164	0.196	0.20	0.20	0.22	0.18
<i>T</i> ₁	28.84	30.27	29.67	29.50	31.19	30.48	30.89	30.22
<i>m</i> ₁	0.06	0.00	6.007	0.038	0.026	0.01	0.018	0.01
<i>k</i>	0.204	0.183	0.212	0.240	0.266	0.260	0.270	0.22
<i>a</i>	0.0175	0.0189	0.0174	0.0181	0.0165	0.0197	0.0185	0.0166
<i>g</i>	9.09	8.81	8.79	8.76	10.07	9.19	10.30	9.83
<i>g</i> ₁	8.86	8.64	8.62	8.40	9.83	9.05	9.97	9.56
<i>f</i>	23.84	25.67	25.1	24.9	25.8	25.9	25.6	25.2
<i>M</i>	116.1	110.37	107.5	107.5	114.4	121.4	110.5	100.6
<i>θ</i>	92.26	84.7	82.4	82.6	88.6	95.5	84.9	75.4
<i>c</i>	0.4278	0.4286	0.4256	0.4279	0.4309	0.4322	0.4259	0.4251

Versuche zwischen 188.8° und 26.8°.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
<i>W</i>	60.20	60.65	60.60	61.70	61.70	60.95	60.15
<i>G</i>	8.65	6.40	8.09	6.77	82.68	7.75	7.74
<i>n</i>	1	2 $\frac{1}{2}$	1	2	2	2	1 $\frac{1}{2}$
<i>a</i>	8.65	2.56	8.09	3.39	4.34	3.88	5.18
<i>r</i>	17.4	18.00	18.00	19.00	20.00	20.80	21.60
<i>T</i>	19.39	21.35	21.48	21.98	21.18	20.67	22.53
<i>m</i>	0.462	0.446	0.446	0.462	0.420	0.536	0.438
<i>T₁</i>	31.96	31.60	33.14	32.38	33.24	32.74	33.44
<i>m₁</i>	0.238	0.27	0.245	0.258	0.245	0.295	0.245
<i>k</i>	0.498	0.506	0.517	0.510	0.437	0.536	0.454
<i>a</i>	0.0178	0.0180	0.0184	0.0196	0.0145	0.0200	0.0177
<i>g</i>	10.54	8.37	9.88	8.65	10.38	9.86	9.41
<i>g₂</i>	9.94	7.34	9.29	7.70	9.47	8.74	8.52
<i>t</i>	25.25	26.3	27.05	27.3	27.2	26.8	27.4
<i>M</i>	189.80	190.6	190.5	190.4	185.6	190.0	184.5
<i>Θ</i>	164.55	164.3	163.45	163.1	158.4	163.2	157.1
<i>c</i>	0.4585	0.4593	0.4640	0.4683	0.4625	0.4589	0.4600

p etwa 20° bis 22°.

Für die mittlere spezifische Wärme zwischen 111° und 25.4° ergibt sich im Mittel:

$$0.4280.$$

Die grösste Abweichung davon ist 0.0037.

Für die mittlere spezifische Wärme zwischen 188.8° und 26.8° ergibt sich im Mittel:

$$0.4618.$$

Die grösste Abweichung davon beträgt 0.0067.

Für den Aether ergibt sich:

$$Q = 0.3725 t + 0.0004268 t^2$$

$$c_t = 0.3725 + 0.0008536 t.$$

Regnault fand zwischen 70° und 220°:

$$c = 0.4797.$$

Meine Beobachtungen ergeben:

$$c = 0.4943.$$

Die Abweichung beträgt etwa 3%.

Resultate:

Zwischen den bei jedem einzelnen Gase angestellten Beobachtungen ergibt sich eine befriedigende Uebereinstimmung. Es sind im Obigen sämmtliche definitive Messungen, mit Ausnahme von zweien, bei denen nachweisbare Störungen vorgefallen waren, mitgetheilt.

Die Uebereinstimmung der aus meinen Beobachtungen für die Temperaturgrenzen, zwischen denen Regnault seine Versuche anstellte, berechneten mittleren specifischen Wärmen und den von letzterem gefundenen Werthen derselben Grössen ist gleichfalls als eine recht gute zu betrachten. Die Abweichungen dürften sich wohl zum Theil aus der Schwierigkeit erklären, die organischen Substanzen vollkommen rein darzustellen.

Die folgende Tabelle enthält die von mir für die Dämpfe erhaltenen Werthe der früher definirten Grössen c_0 und α . Beigefügt sind zur Vergleichung dieselben Grössen, erstens für den Schwefelkohlenstoffdampf nach den Beobachtungen von Regnault, der die mittlere specifische Wärme desselben zwischen 80° und 147° zu 0.1534, zwischen 80° und 229° zu 0.1613 bestimmte, ferner für die den Dämpfen entsprechenden Flüssigkeiten mit Ausnahme des Benzins nach den Beobachtungen von Regnault, für das letztere nach denen von Schuller.¹⁾ Für das flüssige Bromäthyl ist die Aenderung der specifischen Wärme, soweit mir bekannt, nicht bestimmt worden.

	Dampf.		Flüssigkeit.	
	c_0	α	c_0	α
Chloroform	0.1341	0.0000677	0.23235	0.000050716
Schwefelkohlenstoff . .	0.1315	0.0000963	0.23523	0.000081515
Aethylbromid	0.1354	0.0001780		
Aether	0.3725	0.0004268	0.52901	0.0002958
Aceton	0.2984	0.0003869	0.5064	0.0003965
Essigäther	0.2738	0.0004350	0.52741	0.0005232
Benzin	0.2237	0.0005114	0.37980	0.0007200

1) Pogg. Ann. Ergbd. V. p. 127.

Vergleichen wir die specifischen Wärmen der Dämpfe und Flüssigkeiten bei verschiedenen Substanzen, so finden wir im Allgemeinen:

1) Je grösser bei einer Temperatur die specifische Wärme einer Flüssigkeit ist, um so grösser ist auch die des Dampfes. Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aethylbromid haben bei 0° alle nahezu gleiche und unter den übrigen angeführten Substanzen die kleinsten specifischen Wärmen; dann folgt Benzin; bei Aceton, Aether und Essigäther zeigt sich diese Regelmässigkeit nur insofern, dass sie alle als Flüssigkeit und Dampf grössere specifische Wärmen als das Benzin besitzen.¹⁾

2) Die Aenderungen der specifischen Wärmen der Flüssigkeiten und der ihnen entsprechenden Dämpfe sind von derselben Grössenordnung und in einer Reihe von Fällen einander nahe gleich.

Die Körper also, die im Flüssigkeitszustande kleine Aenderungen der specifischen Wärmen zeigen, thun dies im Allgemeinen auch im Gaszustande und die im einen grosse Aenderungen zeigen, thun es auch im anderen.

In der folgenden Tabelle enthält die Columnne n die Zahl der in einem Molecül der in der ersten Columnne angegebenen Substanzen enthaltenen Atome; d die Dichte der verschiedenen Gase; c_0 die specifische Wärme bei constantem Drucke, bezogen auf die Gewichtseinheit; c_p und c_v die specifischen Wärmen bei constantem Druck und Volumen²⁾ bezogen auf gleiche Volumina (die specifische Wärme der Luft gleich Eins gesetzt; $\frac{c_p}{c_v}$ das Verhältniss der bei-

1) Würden wir für den Aether den von Hirn (Ann. de chim. et phys. (4) X. p. 84) gefundenen Werth von $c_0 = 0.5640$ annehmen, so würde er als Flüssigkeit und Dampf unter den obigen Substanzen bei weitem die grösste specifische Wärme zeigen. Doch weichen Regnault's und Hirn's Beobachtungen soweit von einander ab und gibt Hirn ausserdem selbst an, dass er bei den Bestimmungen für den Aether auf grössere Schwierigkeiten als bei den anderen Substanzen gestossen sei, dass wir auf diese Uebereinstimmung keinen allzugrossen Werth legen möchten.

2) Dabei ist für Luft $\frac{c_p}{c_v} = 1.405$ und $c_p = 0.239$ angenommen.

den specifischen Wärmen; $\frac{L}{H}$ das Verhältniss der Energie L der fortschreitenden Bewegungen zur gesammten im Gase enthaltenen Energie H ; $\frac{H-L}{L} = \frac{\mathfrak{E}}{L}$, das Verhältniss der inneren Energie \mathfrak{E} eines Molecüles zur Energie L , $\frac{e}{L}$ das Verhältniss der auf ein Atom entfallenden mittleren Energie zur molecularen Energie und α' endlich die auf das Volumen bezogene Grösse α , deren doppelter Werth die Aenderung der specifischen Wärme, bezogen auf das Volumen, bestimmt.

	n	d	c_0	c_p	c_v	$\frac{c_p}{c_v}$	$\frac{L}{H}$	$\frac{H-L}{L}$	$\frac{e}{L}$	α'
1) Luft	2	1	0.2389	1	0.7119	1.405	0.607	0.647		0.000
2) Wasserstoff	2	0.0692	3.410	0.9877	0.6996	1.411	0.617	0.621	0.311	0.000
3) Kohlenoxyd	2	0.9674	0.2426	0.9822	0.6941	1.415	0.622	0.608	0.304	0.000
4) Kohlensäure	3	1.5290	0.1952	1.248	0.959	1.300	0.450	1.222	0.407	0.001389
5) Schwefelkohlenstoff .	3	2.6325	0.1315	1.448	1.160	1.248	0.372	1.688	0.562	0.001061
6) Stickstoffoxydul . . .	3	1.5250	0.1983	1.266	0.977	1.294	0.441	1.268	0.422	0.001461
7) Ammoniak .	4	0.5894	0.5009	1.236	0.947	1.303	0.454	1.203	0.301	0.007598
8) Chloroform	5	4.192	0.1342	2.358	2.070	1.139	0.208	3.407	0.681	0.001176
9) Aethylen . .	6	0.9674	0.3364	1.361	1.072	1.270	0.403	1.481	0.247	0.00334
10) Bromäthyl	8	3.1316	0.1354	2.106	1.818	1.159	0.237	3.220	0.403	0.002768
11) Aceton . . .	10	2.0220	0.2984	2.468	2.180	1.132	0.198	4.051	0.405	0.003274
12) Benzin . . .	12	2.6943	0.2237	2.523	2.235	1.129	0.184	4.436	0.389	0.004581
13) Essigäther .	14	3.0400	0.2619	3.333	3.045	1.094	0.141	6.092	0.435	0.005537
14) Aether . . .	15	2.5563	0.3725	3.984	3.696	1.078	0.116	7.620	0.508	0.004564

Wie man sieht, findet keine einfache Beziehung zwischen den Grössen c_p und $\frac{e}{L}$ für die verschiedenen Gase statt; dasselbe ist auch dann nicht der Fall, wenn man diese Grössen für die absolute Nulltemperatur berechnet, indem man die beobachteten Aenderungscoefficienten der specifischen Wärme zu Grunde legt.

Eigenthümlich ist, dass die auf das Volumen berechnete Aenderung der specifischen Wärme α' im allgemeinen um so grösser ist, je grösser die Zahl der Atome im Molecül.

Dass die Aenderung der specifischen Wärme im Dampf- und im Flüssigkeitszustande, so nahezu gleich ist, dürfte von neuem darauf hinweisen, dass diese Aenderungen im wesentlichen von Arbeiten herrühren, die innerhalb des Molecüls geleistet werden.

Da flüssiges Brom nach Regnault's Versuchen eine starke Aenderung seiner specifischen Wärme mit der Temperatur zeigt, so ist es wohl möglich, dass auch im Inneren des Brommolecüls im dampfförmigen Zustande eine Arbeit geleistet wird. Es würde sich daraus die anomale specifische Wärme des Bromdampfes erklären. Es dürfte darauf auch die grosse Verbindungsfähigkeit und die starke Aenderung der Absorption des Lichts mit steigender Temperatur im Bromdampf hinweisen.

In neuerer Zeit hat Hr. Winkelmann¹⁾ eine indirecte Methode zur Bestimmung der specifischen Wärmen angegeben, die sehr bequem zu sein scheint.

Nach Maxwell sind die Wärmeleitungsfähigkeiten K_0 und K_t bei 0° und t° resp. gegeben durch:

$$K_0 = A\eta_0 c_0$$

$$K_t = A\eta_t c_t = A\eta_0 (1 + \alpha t) c_t,$$

wenn η_0 und η_t die Reibungscoefficienten, c_0 und c_t die specifischen Wärmen bei constantem Volumen des Gases bei 0° und t° bezeichnen.

Aus obiger Gleichung folgt:

$$\frac{K_t}{K_0} = \frac{c_t}{c_0} (1 + \alpha t).$$

Wäre nun α für alle Gase gleich und bestimmte man diese Grösse für eines derselben, bei dem wie bei Luft $c_t = c_0$ ist, aus der Aenderung seiner Wärmeleitungsfähigkeit mit der Temperatur, so würde man bei Einführung derselben, wenn man für andere Gase experimentell $\frac{K_t}{K_0}$ ermittelt, für sie das Verhältniss $\frac{c_t}{c_0}$ bestimmen können.

1) Pogg. Ann. CLIX. p. 177.

Hr. Winkelmann setzt:

$$K_t = Cc_t (1 + \beta t),$$

wo C eine nur von der Natur des Gases abhängende Constante ist und β einen Temperaturcoefficienten der Wärmeleitung bezeichnet, von dem er annimmt, das er für alle Gase gleich ist.

Aus Winkelmann's Versuchen ergibt sich aber, dass bei Luft und Wasserstoff sehr nahe $\alpha = \beta$ ist, wie es auch nach Maxwell's Theorie sein muss. Nach Versuchen von von Obermayer, Puluj und mir ändert sich jedoch α mit der Natur des Gases und ändert sich ferner bei demselben Gase mit der Temperatur; es ist deshalb wohl auch kaum anzunehmen, dass β für alle Gase gleich ist. Man könnte freilich die aus Reibungsversuchen für jedes einzelne Gas ermittelten Werthe von β in obige Gleichung einführen

und so das Verhältniss $\frac{c_t}{c_0}$ berechnen; doch sind bei den mehratomigen Gasen die theoretischen Verhältnisse zu complicirt, als dass auch in diesen Fällen ohne weiteres $\alpha = \beta$ gesetzt werden dürfte.

Auf eine wie grosse Genauigkeit aber die Methoden zur Bestimmung der Wärmeleitung in verdünnten Gasen überhaupt bereits Anspruch machen können, dürfte wohl noch einer genaueren, indess ausser dem Bereiche dieser Arbeit liegenden Discussion bedürfen, da nach den Versuchen von Tyndall¹⁾ die actinischen Wolken in verdünnten Gasen bei der Erwärmung eine sichtbare Bewegung zeigen, ganz analog wie z. B. suspendirte Cochenilletheilchen und feine Niederschläge die Strömungen auch in einer von allen Seiten gleichmässig erwärmten Flüssigkeit veranschaulichen.

Aus diesen Gründen habe ich es vorgezogen, die specifischen Wärmen der Dämpfe auf möglichst directem Wege zu bestimmen.

Leipzig, im Juli 1877.

1) Tyndall. Die Wärme betrachtet als eine Art der Bewegung. Deutsche Ausgabe. 3. Aufl. 1877. p. 684.

III. Bestimmung des Verhältnisses der specifischen Wärmen für Luft bei constantem Druck und constantem Volumen durch Schallgeschwindigkeit; von H. Kayser aus Berlin.

§. 1.

Als Resultat seiner umfassenden Arbeit über die Schallgeschwindigkeit der Luft in Röhren¹⁾ fand Regnault, dass dieselbe in trockener Luft bei 0° gleich 330.60 M. sei, woraus sich für die Verhältnisszahl der specifischen Wärmen bei constantem Druck und constantem Volumen $k = 1.3945$ ergibt.

Dieser Werth weicht von den übrigen theils direct, theils aus der Schallgeschwindigkeit gefundenen Werthen von k bedeutend ab. Da die Regnault'sche Untersuchung mit ausserordentlichen Hilfsmitteln und grosser Sorgfalt angestellt ist, so waren durch sie die bisher als zuverlässigst angenommenen Werthe, sowohl der Schallgeschwindigkeit als auch von k , wieder zweifelhaft geworden.

Da der Werth von k für die Wärmelehre, speciell für die Gastheorie, von grosser Wichtigkeit ist, so forderte mich Hr. Prof. Kundt auf, zu versuchen, ob es nicht gelinge, mittelst der von ihm gefundenen Staubfiguren eine genaue Bestimmung der Schallgeschwindigkeit und des Werthes von k auszuführen.

Bei einer solchen Bestimmung in Röhren zu operiren, gewährt viele Vortheile, die Regnault aufgezählt hat; die Benutzung der Staubfiguren bietet abermals Vorzüge gegenüber dem Regnault'schen Verfahren: vor allen Dingen wird die Untersuchung auf das Laboratorium beschränkt, man kann die Temperatur constant erhalten und genau bestimmen, und man kann trockene Luft verwenden. Der

1) Mémoires de l'académie des sciences de l'institut impérial de France. Tome XXXVII.

wesentlichste Vorzug der Methode scheint mir aber der zu sein, dass man wirkliche Töne benutzen kann, während Regnault wegen der langen Strecken, die der Schall bei seinen Versuchen zu durchlaufen hatte, Pistolenschüsse und andere derartige kräftige Schwingungen anwenden musste. Bei Explosionen wird aber die Luft in nächster Nähe nicht in Schwingungen versetzt, sondern, wie schon Regnault selbst bemerkt, fortgeschleudert, und wir können auch nicht einmal annehmen, dass wir es in weiter Ferne mit einfachen Sinusschwingungen zu thun haben, da Riemann¹⁾ nachgewiesen hat, dass Schwingungen von endlicher Schwingungsweite sich in der Ferne in Stösse auflösen. Mit der experimentellen Untersuchung dieser Erscheinungen hat sich in jüngster Zeit Mach beschäftigt. Aus seinen Resultaten geht so viel hervor, dass die durch Pistolenschüsse erzeugten Explosionswellen nicht ohne weiteres mit den musikalischen Tönen und Klängen bezüglich der Fortpflanzungsgeschwindigkeit zu vergleichen sind.

Etwas später als Regnault bestimmte Le Roux²⁾ die Schallgeschwindigkeit in Röhren und erhielt gleichfalls 330.66 M. Der Grund liegt darin, dass, wie ich am Schluss der Arbeit zeigen werde, Regnault und Le Roux denselben Fehler begangen haben.

In kurzen Röhren haben Schneebeil³⁾ und Ad. Seebeck,⁴⁾ auf deren Arbeiten ich später ausführlicher zurückkommen werde, nach einer anderen Methode die Schallgeschwindigkeit zu bestimmen gesucht.

Das Princip meiner Untersuchung ist sehr einfach: da die Schallgeschwindigkeit v in trockener Luft bei t^0 ist:

$$v = \frac{N \cdot \lambda}{\sqrt{1 + \alpha t}},$$

1) Abhandl. der Ges. d. Wiss. zu Göttingen. VIII.

2) Ann. d. chim. et phys. (4) XII.

3) Pogg. Ann. CXXXVI.

4) Pogg. Ann. CXXXIX.

wo N die Schwingungszahl eines Tones,

l seine Wellenlänge bei t^0 ,

α den Ausdehnungscoefficienten der Luft, also:

$$\alpha = 0.003665$$

bedeutet, — so kam es darauf an, bei jedem Versuche N , l und t zu bestimmen. Die Bestimmung von l geschieht mittelst der Kundt'schen Staubfiguren, die Bestimmung von N wurde dadurch herbeigeführt, dass der tönende Körper auf der Trommel eines Phonautographen Curven schrieb. Ich hatte anfangs die Absicht, Longitudinalschwingungen zu benutzen: ein Glasstab ragte mit einem Ende in eine Röhre, in welcher er Staubfiguren erzeugte, das andere Ende trug seitwärts ein Federchen, welches die Schwingungen des longitudinal angeriebenen Stabes aufzeichnete. Diese Methode erwies sich aber aus zwei Gründen als unbrauchbar; erstens nahm nach längerem Tönen die Schwingungszahl des Stabes ab, und ich maass also die Wellenlänge, die dem letzten Augenblicke des Tönens entsprach, während die Schwingungszahl auch aus der vorhergehenden Zeit bestimmt wurde, sich daher im Vergleich zur Wellenlänge zu gross ergab; zweitens schrieb der Stab nicht nur die Longitudinalschwingungen auf, sondern häufig auch verschiedene Transversalschwingungen, so dass die Curven theils das Aussehen der durch rechtwinklige Combination zweier Stimmgabeln entstandenen Curven hatten, theils aber auch von reinen Sinuscurven kaum zu unterscheiden waren, und doch ganz falsche Tonhöhen angaben.

Ich musste daher Transversaltöne benutzen. Am bequemsten und geeignetsten wären dazu Stimmgabeln gewesen; aber da die gewöhnlichen Stimmgabeln nur ziemlich tiefe Töne, also grosse Wellenlängen geben und Kundt¹⁾ nachgewiesen hat, dass die Wellenlänge im Verhältnisse zum Röhrendurchmesser nicht zu gross werden darf, wenn nicht der Werth der Schallgeschwindigkeit durch Reibung

1) Pogg. Ann. CXXXV. p. 369.

und Wärmeleitung sehr heruntergedrückt werden soll, so musste ich von den Stimmgabeln absehen.

Ich benutzte nun Stahlstäbe; sie wurden durch Streichen mit einem Cellobogen zu kräftigem Tönen gebracht, und dann erregte das eine Ende Staubfiguren, während das andere Ende Curven schrieb.

§. 2. Beschreibung des Apparates.

Die definitive Einrichtung meines Apparates war folgende: (siehe Taf. II Fig. 5) ein starkes Brett *A* trug vier eiserne Pfosten *b*; durch jeden derselben ging an der Spitze eine Schraube *c*, und zwischen diesen vier Schrauben wurde der Stahlstab *B* fest geklemmt. Da verschiedene Stahlstäbe benutzt werden sollten, wobei also die einzuklemmenden Knotenstellen in verschiedener Entfernung von einander lagen, so war das eine Paar der Pfosten *b* auf einem besonderen Brette *d* befestigt, das sich in *A* verschieben liess, so dass man die beiden Pfostenpaare nähern und entfernen konnte. Endlich liess sich auch noch das Brett *A* in dem am Tische befestigten Brette *e* auf- und abwärts bewegen und um die Schraube *f*, mit der es festgestellt wurde, drehen.

An dem unteren Ende des Stahlstabes war ein Kork *g* mit Siegelack aufgekittet; derselbe ragte in die Glasröhre *C* hinein (in der Zeichnung ist die Röhre zurückgerückt) und erzeugte in ihr die Staubfiguren aus Kieselsäurepulver. An dem oberen Ende von *B* war eine Feder *h* aus sehr dünn gehämmertem Messingblech angelöthet, die federnd auf dem Cylinder *D* ruhte, beim Tönen parallel zur Axe des Cylinders schwang, und, wenn derselbe gedreht wurde, ihre Curven aufzeichnete. Die Wahl dieser Feder ist von ganz besonderer Wichtigkeit für den Ausfall der Curven; das Metall muss sehr elastisch sein, um fest auf den Cylinder zu drücken, ohne sich zu verbiegen, darf aber nicht eigene Schwingungen machen. Nach vielem Probiren fand ich ein Blech, welches allen Anforderungen genügte, und auch für den höchsten be-

nutzten Ton, von über 10000 halben Schwingungen, sehr schöne Curven schrieb.

Neben dem Stahlstabe war eine Stimmgabel *E* aufgestellt, die gleichzeitig mit dem Stabe angestrichen neben ihm Curven schrieb. Kennt man die Schwingungszahl der Gabel genau und zählt, wie viel Schwingungen des Stabes neben einer Schwingung der Gabel aufgeschrieben sind, so braucht man diese Zahl nur mit der Schwingungszahl der Stimmgabel zu multipliciren, um die Schwingungszahl des Stabes zu erhalten.

Es kam also zuerst darauf an, die Schwingungszahl der Stimmgabel möglichst genau zu ermitteln, da durch Vergleichung mit ihr alle übrigen Töne bestimmt wurden. Das geschah folgendermaassen: eine Pendeluhr von sehr gleichmässigem Gange schloss jede halbe Sekunde den Strom in der Inductionsspirale eines Ruhmkorff'schen Apparates. Von der inducirten Spirale war das eine Ende mit der Stimmgabel, das andere mit der metallenen Trommel des Phonautographen verbunden; jede halbe Secunde sprang daher ein Funken von der Spitze der Stimmgabel nach der Trommel über, durchbohrte das geschwärzte Papier, mit dem die Trommel überzogen ist, und hinterliess einen Fleck. Lässt man nun die Gabel tönen und dreht die Trommel, so braucht man nachher nur die Anzahl der Schwingungen zwischen drei Funkenspuren zu zählen, um sofort die Schwingungszahl der Stimmgabel zu erhalten. Auf diese Weise wurde die Stimmgabel vor dem Beginn der Versuche und am Schlusse noch einmal bestimmt, und während der Tage, wo dies geschah, gleichzeitig der Gang der Uhr durch Vergleichung mit der Uhr der Sternwarte controlirt.

Ich benutzte eine König'sche Stimmgabel, die 512 halbe Schwingungen machen sollte; durch die aufgelöthete Feder war diese Zahl etwas verringert, und ich erhielt bei der ersten Bestimmung folgende Werthe:

511.75	511.00	511.70	511.50
511.38	511.67	511.80	511.50
511.64	511.83	511.50	511.90
511.17	511.85	511.50	511.50
511.20	511.55	511.50	511.70
511.82	512.00	512.00	

Das Mittel aus diesen, im ganzen aus 42 Secunden gefundenen Zahlen ist 511.63. Da sich gleichzeitig ergab, dass 66915.70 Secunden der Uhr gleich 66943.24 Secunden mittlerer Zeit waren, so erhielt ich als Schwingungszahl der Gabel: 511.42. Die zweite Bestimmung nach Beendigung der Versuche lieferte die Zahlen:

511.5	511.8	511.0	511.8	512.0
511.0	512.0	512.0	512.0	511.8
512.0	511.2	511.8	511.3	512.0
511.7	511.5	511.0	511.2	511.7

Daraus ergibt sich mit Berücksichtigung der Uhr correction als Schwingungszahl: 511.61, was mit der ersten Bestimmung aufs beste übereinstimmt.

Auf die verschiedenen Temperaturen, bei denen die Stimmgabel benutzt wurde, braucht man in Betreff ihrer Schwingungszahl keine Rücksicht zu nehmen, da, wie Vogel¹⁾ und Meccadier²⁾ gefunden haben, bei gewöhnlicher Amplitude und nicht übermässigen Temperaturschwankungen die Stimmgabeln vollständig constante Schwingungszahlen haben.

Besondere Schwierigkeiten machten bei den Versuchen die Staubfiguren. Da ich trockene Luft benutzen wollte, so waren die Glasröhren *C* hinten zugeschmolzen, und ein ganz enges Seitenröhrchen *i* angeblasen, durch welches die trockene Luft eingeführt wurde. Da aber für Staubfiguren eine ebene Hinterwand behufs Reflexion und Bil-

1) J. d. Phys. V. p. 55.

2) Pogg. Ann. CLVIII.

dung stehender Wellen ganz besonders günstig ist, so wurde in die Röhre ein Kork *k* geschoben, der dicht vor der Ansatzstelle des Seitenröhrchens sass und am Rande einige Einschnitte hatte, um die trockene Luft vorbeizulassen.

Die vordere Mündung der Röhre, in die der Kork des Stahlstabes hineinragte, war durch einen Kork geschlossen, der in der Mitte so weit ausgebohrt war, dass der Kork des Stahlstabes grade noch frei in der Oeffnung schwingen konnte. Nach innen erweiterte sich die Bohrung trompetenförmig.

Während in engen Röhren die Staubfiguren jederzeit entstehen, auch wenn die Röhrenlänge nicht ein genaues Vielfaches der halben Wellenlänge ist, so ist bei weiten Röhren und hohen Tönen die grösste Genauigkeit erforderlich, weil bei einer nur um einen Millimeter falschen Länge schon keine Spur von Wellen mehr entsteht. Da nun für jede Temperatur die Wellenlänge eine andere ist, so musste auch die Röhrenlänge für jeden Versuch geändert werden; zu dem Zwecke war der Kork in der Mündung ziemlich lang, — etwa $\frac{1}{4}$ Wellenlänge des betreffenden Tones, — und indem man ihn weiter herauszog oder hineinschob, wurde die Röhre abgestimmt.

Der Apparat zum Trocknen der Luft bestand 1) aus einer Flasche mit concentrirter Kalilauge zur Absorption der Kohlensäure der Luft; 2) aus einer Flasche mit concentrirter Schwefelsäure; 3) aus drei Glasröhren, die mit schwefelsäure-getränkten Glasperlen gefüllt waren und zusammen eine Länge von etwa 1.5 M. hatten; endlich 4) aus einer 0.5 M. langen Röhre mit Phosphorsäureanhydrid.

Da die Anwendung einer Compressionspumpe zum Durchpressen der Luft durch die Trockenapparate und die Röhre zu viel Zeit kostete, liess ich aus einem höher stehenden Reservoir in regulirbarer Stärke Wasser in zwei Schwefelsäureballons fliessen, deren jeder etwa 50 Liter fasste. Die dadurch aus ihnen verdrängte Luft wurde

durch zwei der beschriebenen Trockenapparate gepresst, und die beiden Luftströme traten dann vereinigt durch das Rohr *i* in die Wellenröhre, die vorn durch einen Kork verschlossen war, daneben aber eine kleine Oeffnung in der Glaswand hatte, bis etwa das zehnfache Volumen der Röhre an trockener Luft hindurchgegangen war. So war ich im Stande, stündlich etwa 15 Liter trockene Luft durchzutreiben.

Es musste auch die Temperatur der Luft bei jedem Versuche möglichst genau bestimmt werden. Anfangs lag zu dem Zwecke die Röhre in einem grossen, mit Wasser von der Zimmertemperatur gefüllten Blechkasten *F*, aus dem nur ihr vorderes Ende herausragte (In der Zeichnung ist der Kasten als durchsichtig dargestellt). Da indess für die Ablesungen, das Zusammenklopfen des Pulvers in der Röhre u. s. f. jedesmal das Wasser abgelassen werden musste, was einen grossen Zeitverlust verursachte, ersetzte ich später das Wasser im Kasten durch Werg und Watte; an seinen beiden Enden lagen, dicht an der Röhre, zwei Thermometer. Dieselben waren mit einem Normalthermometer von Geissler in Berlin Grad für Grad verglichen und daraus eine Correctionstabelle für sie berechnet worden. Diese Vergleichung wurde in der Mitte und am Ende der Versuche wiederholt, und beide male zeigte sich die Tabelle noch richtig.

Der Maasstab, mit dem die Staubwellen gemessen wurden, war ein aus Messing gearbeiteter Comparator von Hermann und Pfister in Bern, mit eingelegter und getheilter Silberplatte. Vor dem Beginne meiner Versuche wurde der Comparator der eidgenössischen Aichstätte in Bern zugesandt, und deren Untersuchung ergab, dass bei:

$$20.9^{\circ}: 1000 \text{ Mm.} = 1000.2096 \text{ Mm.} \pm 0.0008$$

des Stabes seien, bei:

$$10.6^{\circ}: 1000 \text{ Mm.} = 1000.1384 \text{ Mm.} \pm 0.0011$$

und dass mithin der Ausdehnungscoefficient des Stabes: 0.0000166 sei. Die Temperatur des Maasstabes bei jedem

Versuche bestimmte ich durch ein an ihm anliegendes Thermometer, und corrigirte danach die gemessene Wellenlänge. Die Zehntel Millimeter las ich mit Nonius ab.

§. 3. Beschreibung der Versuche.

Ich benutzte zu meinen Versuchen fünf verschiedene Röhren, die ich mit I, II, III, IV, V bezeichnen will.

Es war der lichte Durchmesser von:

I	II	III	IV	V
25.8 Mm.	33.3 Mm.	44 Mm.	51.7 Mm.	82 Mm.

Alle hatten eine Länge von etwa $1\frac{1}{2}$ M.

Ferner hatte ich drei Stahlstäbe, und zwar war:

Stab 1 : 220 Mm. lang,	30 Mm. breit,	8 Mm. dick,		
„ 2 : 179.3 „	„ 21.2 „	„ 8.4 „	„	„
„ 3 : 153.4 „	„ „	„ „	„	„

Nach den von Strehlke¹⁾ gegebenen Zahlen wurden für sie die Knotenstellen des zweiten Tones gesucht, und hier ganz feine Löcher gebohrt, in welche die Schrauben b griffen, um den Stab zu halten.

Ich wollte noch höhere Töne benutzen, aber für solche müssen die gebohrten Löcher ausserordentlich genau mit den Knotenpunkten zusammenfallen, und wegen ungleichförmiger Beschaffenheit des Stahles stimmen die berechneten Knotenstellen nicht so genau mit den wirklichen überein. So gelang es mir nicht, Stäbe zu erhalten, die vollklingende höhere Töne gegeben hätten.

Vor jedem Versuche wurde zuerst die Luft in der Röhre getrocknet. Bei einem Theil der Versuche war während dessen die Mündung der Wellenröhre mit dem durchbohrten Kork geschlossen; seine Oeffnung war mit einer feinen Kautschukmembran überzogen, welche bei dem Versuche durch den anliegenden Kork *g* des Stahlstabes in Schwingungen versetzt wurde und dieselben auf die Luft in der Röhre übertrug. Bei anderen Versuchen war wäh-

1) Dove Repert. III. p. 110.

rend des Trocknens die Röhrenmündung durch einen festen Kork verschlossen; im Augenblick, wo der Versuch stattfinden sollte, wurde der Luftstrom unterbrochen, der feste Kork vorsichtig, aber rasch abgenommen und durch den durchbohrten ersetzt, und nun der Stahlstab angestrichen; gleichzeitig wurde die Stimmgabel erregt und die Trommel gedreht.

Von den entstandenen Wellen wurden die an den beiden Enden befindlichen fortgelassen, namentlich mehrere am vorderen Ende, weil hier trotz der sehr kurzen Zeit des Versuches möglicherweise etwas feuchte Luft einge- drungen sein konnte. Im übrigen maass ich jede halbe Wellenlänge, und zwar doppelt durch Bestimmung der Ent- fernung je zweier Knoten, dann je zweier Bäuche. Aus beiden Reihen wurde die wahrscheinlichste Wellenlänge nach der von Kundt¹⁾ gegebenen Formel berechnet und dann aus beiden Resultaten, die fast stets nur um einige Hundertel Millimeter differirten, das Mittel genommen.

Ich will einen der Versuche aus meinem Beobach- tungsjournal ausführlich mittheilen:

den 8.12. 1876. Röhre III. Stab 2.

Einstellungen für:

Knoten: 815.5 771.4 729.8 684.7 641.5 596.5 551.8 508.3
464.4 419.1 376.7 332.4 287.7 244.8 200.7.

Bäuche: 794.0 750.2 706.4 662.5 618.0 573.9 529.7 485.8
442.6 398.1 354.2 310.5 265.3 223.2 177.3.

Temperatur der Röhre, Mittelwerth der beiden Ther- mometerangaben. 20°; Temperatur des Comparators: 19.6°. 162 Wellen der Stimmgabel waren gleich 2468 Wellen des Stahlstabes.

Aus den Einstellungen für die Knoten ergibt sich als wahrscheinlichste Wellenlänge: 43.9979 Mm., aus den Bäuchen: 44.0196 Mm.; das Mittel aus beiden ist: $\lambda = 44.0087$ Mm. Reducirt man auf 0° und bringt die Cor-

1) Pogg. Ann. CXXXV. p. 359.

rection für den Comparator an, so findet sich die Wellenlänge $l = 42.4880$ Mm. Die Schwingungszahl ist $N = 7791.26$. Folglich war die Schallgeschwindigkeit $v = N.l = 331.035$ M.

Auf dieselbe Weise wurden sämtliche Versuche angestellt und berechnet, und ich erhielt so die folgenden Tabellen durch die Combination der verschiedenen Röhren und Stahlstäbe. Dabei ist zu bemerken, dass l die halbe Wellenlänge bedeutet, schon reducirt auf 0° und corrigirt für den Comparator, N die Zahl der halben Schwingungen in der Secunde, v die sich ergebende Schallgeschwindigkeit, also $v = N.l$.

Tabelle 1. Röhre I. Stab 1.

N	l	v
4705.06	69.9202	328.977
4718.70	69.6506	328.660
4720.41	69.8767	329.846
4715.29	69.7988	329.114

Das Mittel daraus ist: $v = 329.144$ M. mit einem wahrscheinlichen Fehler von: 0.1468 M. Bei dieser Combination des engsten Rohres und tiefsten Tones machte ich nur wenige Versuche, weil sie nur constatiren sollten, dass v stark erniedrigt sei.

Tabelle 2. Röhre I. Stab 2.

N	l	v
7799.16	42.2382	329.423
7783.81	42.4370	330.321
7782.11	42.4341	330.227
7794.04	42.4174	330.603
7786.37	42.3522	329.755
7788.93	42.4280	330.469

Das Mittel ist: $v = 330.133$ M., mit einem wahrscheinlichen Fehler von: 0.1232 M.

Bei diesem Tone ist also die Schallgeschwindigkeit in demselben Rohre um etwa 1 M. gewachsen.

Tabelle 3. Röhre I. Stab 3.

<i>N</i>	<i>l</i>	<i>v</i>
10418.56	31.6443	329.689
10471.93	31.5301	330.181
10550.40	31.4357	331.736
10446.61	31.5436	329.524
10440.86	31.6636	330.496
10458.54	31.5640	330.114

Das Mittel ist: $v = 330.290$ M., mit einem wahrscheinlichen Fehler von: 0.2155 M.

Dieser Werth ist nur 16 Ctm. höher als der vorige, aber wie man sieht, ist auch der wahrscheinliche Fehler sehr gross. Mit so hohen Tönen lässt sich wohl überhaupt nicht mehr gut arbeiten, da kleine Beobachtungsfehler sich gar zu sehr vervielfachen, und die Staubfiguren an und für sich schlechter ausfallen. Uebrigens erhielt ich auch in keiner weiteren Röhre mehr Staubfiguren durch diesen Ton.

Ich komme nun zu der Röhre II, in Combination mit Ton 1 und 2, da Ton 3 keine messbaren Figuren gab.

Tabelle 4. Röhre II. Stab 1.

<i>N</i>	<i>l</i>	<i>v</i>	<i>N</i>	<i>l</i>	<i>v</i>
4717.85	70.0071	330.283	4725.57	70.2260	331.854
4715.29	70.0338	330.224	4720.41	69.9150	330.027
4712.77	70.1168	330.442	4717.85	70.0389	331.194
4717.85	70.0466	330.469	4720.41	69.9540	330.221
4721.68	69.9944	330.491	4712.77	70.0203	329.911
4720.41	69.8429	329.687	4715.29	70.0463	330.289
4699.96	69.9772	328.891	4720.41	69.8616	329.773
4720.41	69.9373	330.132	4715.29	69.9765	329.959
4715.29	70.0488	330.300	4715.29	70.0065	330.101
4715.29	69.7840	329.052			

Das Mittel ist: $v=330.1263$ M. mit einem wahrscheinlichen Fehler von: 0.0997 M. Der Einfluss der weiteren Röhre zeigt sich hier sehr deutlich: der Ton 1 gibt in dieser Röhre fast dieselbe Geschwindigkeit wie Ton 2 in der Röhre I.

Tabelle 5.
Röhre II. Stab 2.

N	l	v
7794.04	42.2414	329.621
7790.23	42.3540	329.947
7794.04	42.5753	331.834
7783.81	42.3934	329.982
7783.81	42.4669	330.516
7778.70	42.4925	330.536
7794.04	42.4735	331.040
7783.07	42.6659	332.076
7788.93	42.4850	330.913
7791.49	42.4271	330.573

Tabelle 6.
Röhre III. Stab 1.

N	l	v
4723.76	69.9560	330.456
4717.84	70.2566	331.460
4694.84	70.4267	330.641
4696.88	70.0970	329.237
4683.96	70.1508	328.584
4691.93	70.1948	329.349
4706.48	70.1136	330.750
4709.86	70.0134	329.755
4696.99	70.0090	328.831
4714.06	70.3191	331.488
4710.69	70.0423	329.948
4704.25	70.2094	330.287
4726.59	69.9991	330.858
4701.58	70.2508	330.292

In Tab. 5 ist das Mittel: $v = 330.7035$ M. mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0.0530 M.

In Tab. 6 ist das Mittel: $v = 330.1383$ M. mit einem wahrscheinlichen Fehler von: 0.1589 M. Die in dieser Tabelle enthaltenen Versuche waren die ersten, die ich machte. Sie zeigen starke Abweichungen vom Mittel, was hauptsächlich an fehlerhafter Bestimmung der Schwingungszahlen liegt; ich machte daher später eine zweite Reihe von Versuchen für Röhre III und Stab 1. Sie ergaben:

Tabelle 7. Röhre III. Stab 1.

<i>N</i>	<i>l</i>	<i>v</i>	<i>N</i>	<i>l</i>	<i>v</i>
4717.85	69.7981	329.297	4705.06	70.1387	330.006
4722.96	70.0112	330.661	4712.77	70.2310	330.980
4720.41	70.1828	331.291	4710.14	70.1022	330.199
4720.41	70.0116	330.498	4702.02	69.8474	328.843
4725.57	70.1806	331.639	4694.84	70.2946	330.022
4720.41	70.1298	331.041	4689.72	70.4026	330.168
4715.29	70.1567	330.810			

Das Mittel ist: $v = 330.4196$ M. mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0.2283 M. Combinirt man Tabelle 6 und 7, aber derart, dass man dem Mittel aus Tabelle 7, als dem zuverlässigeren, das doppelte Gewicht beilegt, so ergibt sich: $v = 330.3258$ M.

Die drei letzten Versuche in dieser Tabelle wurden etwas anders angestellt. Der die Luftsäule stossende Kork *g* hatte einen viel kleineren Durchmesser, als die Röhre; ich wollte nun sehen, ob es einen Einfluss auf die Schallgeschwindigkeit habe, dass nicht der ganze Querschnitt des Rohres erregt wurde, wie es die Theorie voraussetzt. Ich kittete daher auf den Kork *g* eine Pappscheibe vom Durchmesser des Rohres, und damit sind die drei letzten Versuche gemacht. Man sieht, dass durch die Belastung der Ton tiefer geworden ist, während die Schallgeschwindigkeit sich nicht geändert zu haben scheint. Der Ton war nicht rein, sondern von sehr starken Obertönen begleitet, und dadurch wurden die Staubfiguren etwas verzerrt, so dass eine vollständig sichere Messung derselben nicht mehr möglich war. Es ist daher auch der wahrscheinliche Fehler der Tabelle 7 unverhältnissmässig gross. Dass es aber keinen grossen Einfluss auf die Schallgeschwindigkeit hat, ob der ganze Querschnitt der Röhren gestossen wird oder nur ein Theil, hat Seebeck¹⁾ auch bei engen Röhren von 9 Mm. Durchmesser beobachtet.

1) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 119.

Tabelle 8.
Röhre III. Stab 2.

<i>N</i>	<i>l</i>	<i>v</i>
7790.63	42.5915	331.815
7783.18	42.6046	331.607
7814.50	42.5251	332.320
7779.54	42.5660	331.144
7796.31	42.5838	332.008
7791.26	42.4880	331.035
7773.58	42.4932	330.525
7791.40	42.3930	329.877
7786.78	42.5489	331.319
7787.04	42.4687	330.706
7780.40	42.5320	330.916
7793.58	42.4236	330.506
7794.04	42.5863	331.935

Tabelle 9.
Röhre IV. Stab 1.

<i>N</i>	<i>l</i>	<i>v</i>
4703.72	70.0481	329.480
4714.93	70.2344	331.150
4706.96	70.0191	329.644
4711.69	70.0765	330.055
4716.43	69.9559	329.942
4721.16	70.1346	331.117
4711.69	70.0219	329.922
4705.06	70.0823	329.742
4710.12	70.0494	329.941
4713.27	70.0314	330.078
4705.06	70.0510	329.590
4724.95	70.2173	331.301
4715.29	70.3815	331.869
4725.57	70.1110	331.235
4717.85	70.0695	331.182
4715.29	70.0505	330.308
4715.29	70.0621	330.363

Das Mittel in Tab. 8 ist: $v = 331.1933$ M. mit einem wahrscheinlichen Fehler von: 0.1416 M.

Das Mittel in Tab. 9 ist: $v = 330.4070$ M. mit einem wahrscheinlichen Fehler von: 0.1105 M.

Tabelle 10. Röhre IV. Stab 2.

<i>N</i>	<i>l</i>	<i>v</i>	<i>N</i>	<i>l</i>	<i>v</i>
7778.70	42.6075	331.431	7799.15	42.4984	331.452
7801.71	42.4179	330.932	7786.37	42.5412	331.242
7801.71	42.6098	332.429	7799.15	42.5814	332.100
7763.36	42.5291	330.169	7794.04	42.5581	331.700
7783.81	42.4752	330.619	7799.15	42.5136	331.571
7778.70	42.4883	330.428	7794.04	42.7264	333.011

Das Mittel ist: $v = 331.4261$ M. mit einem wahrscheinlichen Fehler von: 0.1355 M.

Ich wollte nun noch eine für die Grösse der Schallgeschwindigkeit möglichst günstige Combination versuchen. Das weiteste Rohr, welches mir zu Gebote stand, war das mit V bezeichnete von 82 Mm. lichtem Durchmesser. In diesem Rohre erhielt ich durch Stab 2 noch messbare Staubfiguren.

Tabelle 11. Reihe V. Stab 2.

<i>N</i>	<i>l</i>	<i>v</i>	<i>N</i>	<i>l</i>	<i>v</i>
7794.04	42.5593	331.770	7794.04	42.6944	332.762
7799.50	42.5934	332.193	7773.59	42.8337	332.970
7778.70	42.5299	330.830	7788.93	42.6234	331.991
7783.81	42.6075	331.634	7799.50	42.2390	329.504
7799.50	42.4021	330.700	7783.81	42.6171	331.724
7794.04	42.6456	332.382	7794.04	42.6422	332.248
7794.04	42.6471	332.401	7783.81	42.8432	331.951
7794.04	42.5435	331.586	7804.27	42.3725	330.687

Das Mittel ist: $v = 331.646$ M. mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0.1356 M.:

§. 4. Fehlerquellen und Resultate.

Fehler in den Resultaten können bei obigen Versuchen nur dadurch entstanden sein, dass die Wellenlänge oder die Wellenzahl nicht richtig bestimmt wurde, da ich von Fehlern durch mangelhafte Trocknung der Luft oder falsche Temperaturbeobachtung glaube absehen zu können. Fehler bei Bestimmung der Wellenlänge werden nur selten vorgekommen sein, da ich schlechte Wellen überhaupt nicht maass. Wo allerdings ein solcher Fehler vorkam, musste er den Werth für die Schallgeschwindigkeit erheblich fälschen. Die Hauptfehlerquelle wird in falscher Bestimmung der Tonhöhe liegen. Es wurde immer die Anzahl der Schwingungen des Stahlstabes gezählt, die auf

eine bestimmte Zahl von Stimmgabelschwingungen kam. Dazu wurden von der erste nund letzten Stimmgabelschwingung zwei parallele Linien nach den Stahlstabcurven gezogen und die dazwischenliegenden Schwingungen gezählt. Damit die Linien wirklich parallel seien, war dicht an der Trommel, parallel zu ihrer Axe ein Lineal fest angebracht; an ihm entlang zog ich die erste Linie, drehte dann die Trommel weiter und zog dann am Lineal die zweite Linie. Damit auch die zusammengehörigen, d. h. bei gleicher Rotationsgeschwindigkeit der Trommel geschriebenen Theile der beiden Curven auf einander bezogen würden, stellte ich die Spitzen der beiden schreibenden Federn auf eine an demselben Lineal gezogene Linie. Fehler konnten nun nur noch dadurch entstehen, dass die beiden Parallelen nicht genau von den Umkehrpunkten der von der Stimmgabel gezeichneten Sinuslinien ausgingen. Indessen kann dieser Fehler nie mehr als etwa $\frac{1}{10}$ halbe Schwingung der Stimmgabel betragen haben, und der Fehler wurde procentisch um so geringer, eine je grössere Anzahl von Wellen hinter einander gezählt wurden. Daher zählte ich bei allen Versuchen mit Ausnahme der ersten, die in Tabelle 6 enthalten sind, stets 100 bis 200 Stimmgabelwellen hinter einander. Bei den Werthen in Tabelle 6 war ausserdem auch nicht ganz genau berücksichtigt, dass zusammengehörige Curvenstücke verglichen wurden; daher zeigen sich hier bedeutende Schwankungen in der Tonhöhe, die bei den anderen Versuchen weit weniger vorhanden sind.

Als für alle Versuche constant können aber die Töne nicht angesehen werden, da sie sich durch Temperaturwechsel, andere Klemmung, Veränderung der schreibenden Spitze wohl um einige Schwingungen ändern konnten.

Was nun die Resultate betrifft, so ist zunächst sehr deutlich die Zunahme der Schallgeschwindigkeit mit der Röhrenweite und der Tonhöhe zu erkennen; dasselbe hatte sich schon bei Kundt, Schneebeli, Seebeck und anderen ergeben.

Es folgt daraus, dass man die wahre Schallgeschwindigkeit in freier Luft überhaupt nicht in Röhren erhalten kann, weil man dazu den Ton unendlich hoch oder die Röhre unendlich weit nehmen müsste, dass man sich ihr aber asymptotisch nähert, wenn man Schwingungszahl und Röhrenradius immer zunehmen lässt.

Es fragt sich aber, ob nicht die in Röhren gefundenen Werthe durch die Theorie corrigirt werden können, so dass man aus ihnen die wahre Schallgeschwindigkeit berechnen kann.

Helmholtz¹⁾ und Kirchhoff²⁾ haben eine Formel hergeleitet, in welcher der Einfluss von Reibung und Wärmeleitung der Luft auf die Schallgeschwindigkeit in Röhren berücksichtigt wird; diese beiden Factoren sind zur Zeit die einzigen bekannten Gründe für die Verzögerung des Schalles. Die Formel lautet:

$$v = a \left(1 - \frac{\gamma}{2r\sqrt{\pi n}} \right), \quad \text{wo} \quad \gamma = \sqrt{\mu'} + \left(\frac{a}{b} - \frac{b}{a} \right) \sqrt{\nu}.$$

Hier bedeutet v die Schallgeschwindigkeit eines Tones mit der Schwingungszahl n in einer Röhre vom Durchmesser $2r$, a bedeutet die wahre Schallgeschwindigkeit, b den Newton'schen Werth derselben, während μ' und ν Constante für Reibung und Wärmeleitung sind. Setzt man den neueren Resultaten gemäss:

$$\sqrt{\mu'} = 0.0039, \quad \sqrt{\nu} = 0.0047,$$

so ergibt sich: $\gamma = 0.00588$.

Es zeigt sich aber bei meinen Versuchen, dass die Formel nicht genügt, um den Verlust an Schallgeschwindigkeit zu ergänzen; so wird durch sie aus Tabelle 1: 329.144 zu 329.965, aus Tabelle 8: 331.193 zu 331.568, während die beiden corrigirten Zahlen gleich und gleich der wahren Schallgeschwindigkeit hätten sein sollen.

1) Verhandl. des naturhistorisch-medicinischen Vereins zu Heidelberg. III.

2) Pogg. Ann. CXXXIV. p. 177.

Nimmt man zwei Versuche, bei denen der Ton gleich, die Röhrenweite verschieden ist, so kann man die durch beide Versuche gegebenen Zahlen in die Kirchhoff'sche Formel einsetzen, und man erhält dann, indem man γ aus beiden Gleichungen eliminirt: $a = \frac{v_1 r_1 - v_2 r_2}{r_1 - r_2}$, wo v_1 und r_1 die Schallgeschwindigkeit und den Radius des einen Rohres, v_2 und r_2 dieselben Grössen beim zweiten Rohre bezeichnen. Wenn man so je zwei Versuche combinirt, so sollte man also stets die wahre Schallgeschwindigkeit a erhalten, vorausgesetzt, dass die Theorie richtig ist, dass der Verlust $(a - v)$ an Schallgeschwindigkeit umgekehrt proportional zum Röhrendurchmesser ist. Bei Schneebeli und Ad. Seebeck hatte sich dies Gesetz bestätigt. Da ich zwei Töne verwandt habe, so kann ich zwei Reihen solcher combinirten Werthe berechnen. Die für den zweiten Ton gefundenen Werthe geben so:

aus Tab. 2 und 5: 332.66	aus Tab. 5 und 10: 332.73
" " 2 " 8: 332.69	" " 5 " 11: 331.53
" " 2 " 10: 332.71	" " 8 " 10: 332.75
" " 2 " 11: 332.34	" " 8 " 11: 331.17
" " 5 " 8: 332.71	" " 10 " 11: 332.02.

Das Mittel aus diesen Werthen ist 332.33, und, wie man sieht, stimmen die einzelnen Zahlen, mit Ausnahme der aus Tabelle 11 berechneten sehr gut. Etwas schlechter dagegen ist die Uebereinstimmung zwischen den für den ersten Ton berechneten Zahlen. Aber die für denselben gefundenen Werthe besitzen auch weniger Anspruch auf Genauigkeit. Man erkennt das am besten, wenn man die Werthe in ein Coordinatennetz einträgt: nimmt man die Röhrendurchmesser als Abscissen, die gefundenen Schallgeschwindigkeiten als Ordinaten, so kann man durch die Endpunkte der für denselben Ton geltenden Ordinaten Curven legen. Thut man das, so zeigt ein Blick, dass die Curve für Ton 2 sich gleichmässig ändert und ähnlich einer Hyperbel verläuft, während die Curve für Ton 1

einen Wendepunkt erhält. Offenbar ist der aus Tabelle 4 erhaltene Werth von v zu gross, und dadurch allein werden schon die meisten Abweichungen bei der Combination zweier Versuche für Ton 1 erklärt.

Nimmt man ferner verschiedene Versuche bei gleichem Röhrendurchmesser, aber verschiedenem Tone, so muss nach der Kirchhoff'schen Formel $(a - v)\sqrt{n} = \text{Const.}$ sein für jede Röhre, d. h. die Verzögerung der Schallgeschwindigkeit ist umgekehrt proportional zu \sqrt{n} . Bei den Seebeck'schen Versuchen hatte sich das nicht bestätigt; Seebeck fand vielmehr, dass die Verzögerung umgekehrt proportional zu $n^{\frac{3}{2}}$ sei. — Bei mir dagegen zeigt sich auch dies Gesetz in den engeren Röhren vollständig, in den weiten etwas weniger genau richtig.

Die geringe Uebereinstimmung der nach der Kirchhoff'schen Formel berechneten Werthe von a musste also an dem Zahlenwerthe von γ liegen. Und es lässt sich in der That ein Werth von γ angeben, für welchen die Werthe von a innerhalb der Fehlergrenzen der Versuche sehr gut übereinstimmen. Nimmt man nämlich statt des theoretischen Werthes: $\gamma = 0.00588$ M. den viermal grösseren Werth: $\gamma = 0.0235$, so ergeben die verschiedenen gefundenen Werthe von v als Werthe von a :

Tabelle 1:	332.665	Tabelle 6 und 7:	332.387
" 2:	332.872	" 8:	332.800
" 3:	332.655	" 9:	332.160
" 4:	332.856	" 10:	332.791
" 5:	332.827	" 11:	332.731.

Das Mittel aus diesen Zahlen ist: $a = 332.674$ M., also nicht sehr verschieden von dem Werthe, den man aus der Combination zweier Versuche erhält.

Auf zwei Wegen — durch Elimination von γ , und durch Einsetzen eines empirisch gefundenen Werthes von γ — ergibt sich also als Geschwindigkeit des Schalles im unbegrenzten Raum: $a = 332.33$ und $a = 332.67$ M., im Mittel: $a = 332.5$ M., während die wohl beste Messung

in freier Luft durch Moll, van Beek und Kuytenbrouwer: 332.77 M. ergab, nach der Berechnung von Schröder van der Kolk. Regnault hat nun freilich auch in freier Luft einen sehr viel kleineren Werth erhalten, indessen steht dieser kleinere Werth im ganzen sehr vereinzelt unter den von anderen Beobachtern gegebenen.

Nach den gefundenen Resultaten erklärt es sich leicht, warum Regnault und Le Roux bei ihren Bestimmungen so weit unter dem wahren Werthe zurückblieben: sie glaubten, bei der Weite ihrer Röhren die verzögernden Einflüsse gleich Null setzen zu können, während das durchaus nicht erlaubt ist, da sie sehr langsame Schwingungen benutzten. Aus dem für γ gefundenen Werthe lässt sich berechnen, dass für meinen zweiten Ton von etwa 7790 halben Schwingungen die Verzögerung in einem Rohre von 1 M. Durchmesser noch 1 Dcm. beträgt. Regnault aber gibt die Schwingungszahl seiner Töne auf etwa 195 halbe Schwingungen an, während Le Roux überhaupt keine Schwingungen, sondern nur einzelne Luftwellen benutzte. Demnach muss die Verzögerung der Schallgeschwindigkeit noch ziemlich bedeutend sein.

Durch die Kirchhoff'sche Formel mit dem von mir gefundenen Werthe von γ lässt sich freilich das Regnault'sche Resultat nicht darstellen, indessen sind auch bei seinen Versuchen alle Bedingungen so vollständig andere, dass sich das kaum erwarten liess.

Ich muss schliesslich noch einen Punkt besprechen, der möglicherweise meine Resultate hätte beeinflussen können, nämlich den Zusammenhang zwischen Intensität und Geschwindigkeit des Schalles.

Bekanntlich schloss Regnault aus seinen Versuchen, dass letztere mit ersterer erheblich wachse. Kundt¹⁾ dagegen ist es nicht gelungen, einen solchen Einfluss nachzuweisen, und auch ich habe nie etwas derartiges bemerkt.

1) Pogg. Ann. CXXXV. p. 547

Der einzige mir bekannte Versuch, das Regnault'sche Resultat experimentell zu bestätigen, ist von J. J. Müller gemacht. Er liess einen Glasstab tönen und Staubfiguren erzeugen, rief ihn dann stärker an, und verglich die zweiten Staubfiguren mit den ersten. Er fand, dass die Wellen kürzer, also der Ton höher geworden sei, und schliesst daraus auf eine Zunahme der Schallgeschwindigkeit. Nun habe ich aber, wie schon anfangs bemerkt, gerade das Gegentheil in vielen Versuchsreihen beobachtet, nämlich dass nach längerem intensiven Tönen die Schwingungszahl merklich kleiner wurde. Dies war einer der Gründe, weshalb ich longitudinal tönende Glasstäbe für meine Untersuchung verwarf.

Noch andere Versuche möchte ich erwähnen, die vor einiger Zeit auf Veranlassung von Prof. Kundt im hiesigen Laboratorium gemacht wurden, und die gegen einen Einfluss der Intensität zu sprechen scheinen.

Ein Glasstab wurde zum Tönen gebracht; sein eines Ende erzeugte direct Staubfiguren, während die vom anderen Ende ausgehenden Schallwellen durch einen langen Kautschukschlauch geleitet waren und erst dann Staubfiguren hervorbrachten. Die Länge des Schlauches wurde so gewählt, dass die Intensität der Wellen, nachdem sie ihn durchlaufen, gerade noch genügte, um Staubfiguren zu erzeugen; trotzdem war durchaus kein Unterschied in der Länge der von beiden Enden erzeugten Figuren nachweisbar.

Eine endgültige Entscheidung der Frage mittelst dieser Methoden habe ich indessen nicht versucht, da sie mir nicht ausführbar scheint, wenn man nicht die Intensität beliebig ändern und messen kann. Ich hoffe aber, die Sache in kurzer Zeit auf etwas anderem Wege, wobei diesen Bedingungen genügt werden kann, zu erledigen.

Als wahrscheinlichster Werth für die Geschwindigkeit des Schalles im unbegrenzten Raume ergibt sich also aus meinen Versuchen: $a = 332.5$ M. Aus der Schallgeschwindigkeit lässt sich k berechnen nach der Formel:

$$a = \sqrt{\frac{g \varepsilon}{b}} k,$$

wo g die Erddacceleration,
 ε das Gewicht von 1 Ckm. Quecksilber,
 b " " " " 1 " Luft
 bedeutet.

Danach würde sich bei mir ergeben:

$$k = 1.4106,$$

während die besten früheren Bestimmungen folgende sind:

Masson	1.419
Weissbach . . .	1.4025
Cazin	1.41
Röntgen	1.405.

§. 5. Schluss.

Die gefundenen Resultate kann ich kurz folgendermaassen zusammenzufassen:

1) Die Schallgeschwindigkeit in Röhren ist abhängig vom Röhrendurchmesser und der Tonhöhe, und zwar ist die Verzögerung des Schalles umgekehrt proportional zum Röhrendurchmesser und zur Wurzel aus der Schwingungszahl, also:

$$a - v = \frac{\gamma \cdot a}{2r \sqrt{\pi n}}.$$

2) Die Schallgeschwindigkeit im unbegrenzten Raume ist also jedenfalls grösser, als der in Röhren erreichte Werth; aus meinen Versuchen ergibt sich daher, dass sie grösser ist als 331.646 M.

3) Die Schallgeschwindigkeit im freien Raume lässt sich aus der in Röhren durch obige Formel berechnen, wenn man γ kennt oder wenn man zwei Röhren von verschiedener Weite benutzt. Aus meinen Versuchen ergibt sich empirisch:

$$\gamma = 0.0235 \text{ M.}$$

und demgemäss:

$$a = 332.5 \text{ M.}$$

4) Daraus ergibt sich für das Verhältniss der specifischen Wärmen der Luft bei constantem Volumen und constantem Drucke:

$$k = 1.4106.$$

Physikal. Laborat. d. Univ. Strassburg, März 1877.

IV. Ueber die innere Reibung fester Körper; von Dr. Paul Moritz Schmidt in Breslau.

(Fortsetzung von p. 66.)

§. 5. Abhängigkeit des logarithmischen Decrements von der Amplitude.

Das erste Gesetz über den Einfluss der Amplitude auf das log. Decr. war das von Gauss und Weber. Sie fanden, dass die aufeinanderfolgenden Amplituden eine convergirende geometrische Reihe bildeten, mit anderen Worten, dass das log. Decr. constant, also unabhängig von der Grösse der Amplitude war, wenn die Amplituden einen Winkel von 2 bis 6° nicht überstiegen. Sie hatten es für Metall- und Coconfäden gefunden, Warburg dehnte es auf Kautschukfäden aus.

Von den vielen Tabellen, welche dieses Gesetz für Metalldrähte bestätigen, habe ich eine unten auf p. 243 mitgetheilt. Ich verweise daher auf diese. Sie bestätigt es nicht nur vollkommen, sie erweitert es auch, indem sie Amplituden von 17—15° aufführt, für welche das log. Decr. ebenfalls constant ist. In demselben Umfange gilt es nicht nur für diesen Messingdraht, sondern auch für andere Drähte von grosser Elasticität, ganz besonders also auch für Stahl- und Kupferdrähte.

Zuerst war es wohl W. Thomson¹⁾, welcher auf die Abhängigkeit des log. Decr. von der Amplitude aufmerk-

1) Phil. Mag. XXX. 1865.
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. II.

sam machte; er theilt zwar in seiner Arbeit nur kurz die Resultate seiner Beobachtungen mit; aus ihnen aber kann man die besagte Abhängigkeit entnehmen.

Weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand machten fast gleichzeitig F. Braun¹⁾ und H. Streintz (l. c.) nach verschiedenen Beobachtungsmethoden. Ersterer findet das log. Decr. ε für grössere Amplituden ξ abhängig von derselben und zwar darstellbar durch die ersten Glieder einer Reihe, welche nach geraden Potenzen der Amplitude fortschreitet, also durch die Formel: $\varepsilon = \varepsilon_0 + \alpha \xi^2$ ausgedrückt, wo ε_0 das auf unendlich kleine Amplituden bezogene Decrement, α eine Constante ist. Dieses Gesetz scheint jedoch nicht von allgemeiner Gültigkeit, sondern nur auf die Beobachtungen Braun's anwendbar zu sein und auch für diese nur in erster Annäherung, wie eine genauere Besichtigung seiner Zahlen zeigt.

Zahlreichere Beobachtungen über die Abhängigkeit des Decrements von der Amplitude hat Streintz gegeben. Er kommt zu dem Resultat, dass das Decrement, wenigstens innerhalb der Grenzen der Amplituden, für welche er beobachtet, von der Amplitude unabhängig ist.

Die Abhängigkeit aber, die aus seinen Beobachtungsreihen hervorgeht, sucht Streintz durch die im vorigen Paragraphen erwähnte „Accommodation“ zu erklären. Dass diese weiter nichts als eine Erscheinungsform der N.-D. ist, habe ich bereits nachgewiesen. Nun nehmen aber die N.-D. so langsam ab, dass sie erst nach mehreren Tagen verschwinden. Sie werden also in der kurzen Zeit, in der man eine Beobachtungsreihe ausführt, keinen so starken Einfluss auf das Decrement ausüben, dass dasselbe eine solche Abnahme zeigt, wie es aus den Streintz'schen Tabellen hervorgeht. — Ich habe mich wiederholt davon überzeugt, dass, wenn die N.-D. auch noch so gross waren, das Decrement innerhalb einer Beobachtungsreihe doch constant blieb, wenn sich für diesen Draht überhaupt keine

1) Pogg. Ann. CLI. p. 260—263. 1874.

Abhängigkeit von der Amplitude zeigte. Als Beispiel dafür gelte folgende Reihe, welche an einem Messingdrahte ($d = 0.89$ Mm., $L = 153.5$ Ctm.) ausgeführt ist. Dieselbe wurde etwa 24 Stunden nach Einspannung des Drahtes in den Apparat gemacht. Dass die N.-D. noch sehr gross waren, geht daraus hervor, dass sich aus der angegebenen Reihe das Decrement $\varepsilon = 0.0001864$ ergab und am folgenden Tage schon $\varepsilon = 0.0001464$ war. Die Decremente sind ohne Luftreibung, welche $\varepsilon^1 = 0.0000151$ war ($T = 5.715''$):

III.

Zeit.	Amplitude.	Decremente.
0'	61381	
3'	60534	0.000180
6'	59639	0.000187
9'	58805	0.000185
12'	57920	0.000188
15'	57121	0.000187
18'	56284	0.000187
21'	55473	0.000188
24'	54734	0.000186
27'	53946	0.000186

Mit Ausnahme des ersten Werthes, welcher sehr oft infolge von kleinen Erschütterungen noch etwas ungenau ausfällt, lässt die Constanz des Decrements nichts zu wünschen übrig.

Derartige N.-D., wie wir sie im vorigen Abschnitt kennen gelernt haben, herrührend von einer vorherigen Aenderung der Ruhelage, führen also eine Abnahme des Decrements mit der Amplitude innerhalb einer Beobachtungsreihe nicht herbei.

Nach der Streintz'schen Erklärungsweise für die Abnahme des Decrements mit der Amplitude dürfte ferner ein Draht, der einmal Schwingungen ausgeführt hat, bei späteren Schwingungsbeobachtungen kein grösseres Decre-

ment bei derselben Amplitude ergeben. — Es ist dies aber trotzdem der Fall. So verkürzte ich einen Platindraht, welcher schon bei den verschiedensten Längen Schwingungen ausgeführt hatte, bei dem also die N.-D. ziemlich verschwunden sein mussten, auf $L = 5.6$ Ctm. und liess ihn noch einen Tag lang hängen, wodurch sich die N.-D. jedenfalls noch mehr verminderten, so dass ich annehmen durfte, dass der Draht nahezu eine endliche Gleichgewichtslage erreicht habe.

Darauf versetzte ich den Draht in Schwingungen von etwa 5° . Für den Draht, welcher durch die leichtere Kugel (350.18 Grm.) gespannt war, war $d = 0.30$ Mm., $T = 1.62''$. In der folgenden Tabelle sind die Amplituden in Bogensecunden, die log. Decr. bezogen auf 1 Min. und zwar mit Luftreibung gegeben, da diese ja auf die Abnahme des Decrements mit der Amplitude keinen Einfluss hat:

IV.

Zeit.	Amplitude.	Decremente.
0'	17669	
5'	14260	0.01862
10'	11562	0.01842
15'	9475	0.01805
20'	7794	0.01777
25'	6450	0.01751
30'	5390	0.01718
35'	4484	0.01702
40'	3852	0.01654

Das Decrement nimmt hier mit der Amplitude regelmässig ab; nur ist wahrscheinlich der erste Werth wieder etwas unsicher.

Ich versetzte nun das Gewicht in grössere Schwingungen und beobachtete Reihe V. Hierauf wurde die Kugel wieder in grössere Schwingungen versetzt, jedoch so, dass die Anfangsamplitude zwischen den Anfangsam-

plituden der beiden vorigen Tabellen lag; es ergab sich Reihe VI.

V.			VI.		
Zeit.	Amplitude.	Decremente.	Zeit.	Amplitude.	Decremente.
0'	45466		0'	36688	
5'	33856	0.02588	5'	28081	0.02322
10'	25950	0.02435	10'	22193	0.02183
15'	20384	0.02321	15'	17618	0.02124
20'	16346	0.02221	20'	14209	0.02060

Sämmtliche drei Tabellen zeigen eine Abnahme des Decrements mit der Amplitude. Ausserdem ergeben die beiden letzten bei derselben Amplitude grössere Werthe des Decrements als die erste, was nicht statt haben dürfte, wenn jene Abnahme eine Folge der oben betrachteten N.-D. wäre. Aus dieser Thatsache folgt weiter, dass sich der Einfluss der Anfangsamplitude auf die späteren Werthe des Decrements überträgt. So zeigt sich z. B. das Decrement für die Amplitude 14260" der ersten Tabelle $\epsilon = 0.01862$, für die Amplitude 14209" der dritten Tabelle $\epsilon = 0.02060$.

Endlich beweist die erste Tabelle, dass für diesen Draht das Gauss-Weber'sche Gesetz nicht mehr gilt; denn das Decrement erweist sich nicht als constant, obgleich die Amplituden nur von $4^{\circ} 54' 29''$ bis $1^{\circ} 4' 12''$ gehen.

Ebenso zeigte ein Messingdraht ($d = 0.92$ Mm.) die regelmässige Abnahme des Decrements mit der Amplitude. Ich hatte mit diesem Drahte bereits drei Wochen lang Beobachtungen bei grösseren Längen gemacht. Hierauf spannte ich eine Länge $L = 37.2$ Ctm. ein. Das log. Decr. zeigte nach einem Tage einen Werth $\epsilon = 0.00372$. Nach drei Tagen war es für dieselbe Anfangsamplitude infolge der noch vorhandenen N.-D. auf 0.00348 herabgegangen. Darauf ergaben sich die Werthe in Tab. VII.

Dann liess ich die Amplituden etwas kleiner werden und machte nach 105 Min. die Beobachtungsreihe VIIa.

VII.			VIIa.		
Zeit.	Amplitude.	Decremente.	Zeit.	Amplitude.	Decremente.
0'	73091		180'	20150	
15'	64810	0.00348	195'	18240	0.00288
30'	57564	0.00346	210'	16605	0.00280
45'	51438	0.00339	225'	15090	0.00279
60'	46098	0.00333			
75'	41302	0.00329			

Während der Zeit von 3^h 45' ging also das Decrement von 0.00348 auf 0.00279 herab. Innerhalb dreier Tage, während welcher Zeit der Draht wiederholt Schwingungen gemacht hatte, verkleinerte sich das Decrement nur von 0.00372 auf 0.00348. Wäre also die Abnahme des Decrements innerhalb einer Beobachtungsreihe eine Folge derselben N.-D., durch welche das Decrement im Laufe von vielen Tagen verkleinert wird, so müsste das Verschwinden der N.-D. mit der Zeit ganz unregelmässig verlaufen, was gegen das im vorigen Paragraphen aufgestellte Gesetz spricht.

Um nun den Einfluss der Amplitude auf das log. Decr. ganz ausser Zweifel zu stellen, will ich noch zwei Tabellen für einen Magnesiumdraht ($L = 81.5$ Ctm., $d = 0.60$ Mm.) zusammenstellen. Dieser Draht war durch die leichte Kugel gespannt und hatte bei derselben Länge schon drei Wochen hindurch zu Beobachtungen gedient. Nachdem das Decrement die Folgen der vom Einspannen herrührenden N.-D. viele Tage hindurch nicht mehr zeigte und bei kleinen Amplituden einen constanten Werth hatte, versetzte ich das Gewicht in etwas grössere Schwingungen. Die Decremente sind von der Luftreibung: $\epsilon^1 = 0.000080$ befreit. So ergab sich:

VIII.

Nr.	Amplitude.	Decremente.	Amplitude.	Decremente.	Nr.
0	6754		64619		0
20	6187	0.00190	60425	0.00292	10
40	5681	0.00188	56588	0.00288	20
60	5202	0.00189	53115	0.00284	30
80	4785	0.00187	49883	0.00281	40
100	4382	0.00188	47006	0.00276	50
120	3990	0.00189	44299	0.00273	60
140	3675	0.00189	41727	0.00271	70
160	3359	0.00190	39401	0.00269	80
180	3069	0.00190	37147	0.00267	90
			35030	0.00266	100

Die Columnen Nr. bezeichnet die Nummer der Beobachtung.

Auch hier zeigt sich wieder eine Zunahme des Decrements mit der Amplitude aufs deutlichste. Für dieselbe Länge erhielt ich bei einer Anfangsamplitude von 104603" sogar ein Decrement, welches: $\varepsilon = 0.01279$ betrug und dann eine sehr rasche Abnahme mit der Amplitude zeigte.

Es nimmt also das log. Decr. zugleich mit der Amplitude ab, wenn die Amplituden eine gewisse Grenze überschreiten. Diese Grenze hat jedoch nicht für alle Drähte denselben Werth; sie ist vielmehr für jeden Draht eine andere und liegt bei elastischen Drähten (Stahl, Messing) sehr hoch. Bei Drähten von geringer Elasticität (Platin, Magnesium) gilt nicht einmal das Gauss-Weber'sche Gesetz: Auch innerhalb einer Amplitude von 2–6° nimmt das Decrement mit der Amplitude ab.

Für unendlich kleine Amplituden nähert sich das log. Decr. einem constanten Werth, den man als das wahre Decrement der inneren Reibung anzusehen hat, welche proportional der ersten Potenz der Geschwindigkeit wirkt. Für grössere Amplituden kommt ein Widerstand hinzu, wel-

cher ähnlich wie die in §. 4 betrachteten N.-D. vergrößernd auf das logarithmische Decrement einwirkt.

Bilden die Amplituden eine geometrische convergirende Reihe, so wird die Abnahme des Schwingungsbogens $-\delta\varphi = \varepsilon\varphi$, wo ε das logarithmische Decrement ist. Besteht aber das Gesetz der geometrischen Reihe nicht, so wird sich $\delta\varphi$ in eine nach steigenden Potenzen von φ fortschreitende Reihe entwickeln lassen, welche man mit genügender Sicherheit auf ihre beiden ersten Glieder beschränken kann, so dass:

$$(1) \quad -\delta\varphi = \varepsilon\varphi (1 + \beta\varphi)$$

ist, wo β eine neue Constante bedeutet. Bei einem solchen Widerstande, welcher proportional der ersten und zweiten Potenz der Geschwindigkeit ist, haben Gronau¹⁾ und O. E. Meyer²⁾ die Formeln für die Abnahme der Schwingungsweiten eines Pendels gegeben. In derselben Weise wurden die an einem Magnesiumdraht beobachteten Werthe mit den nach obiger Voraussetzung berechneten Werthen verglichen.

Der Draht war durch die leichte Kugel gespannt; es war für ihn: $L = 168.0$ Ctm., $d = 0.30$ Mm., $T = 3.99''$, $\varepsilon' = 0.0001036$. Die in der Tabelle angegebenen Decremente sind von der Luftreibung noch nicht befreit; ferner ist $E = 1634.2$ Scal. Th. Da ich bei sehr grossen Amplituden beobachtete und die Schwingungsdauer verhältnissmässig klein war, so war die Geschwindigkeit des Apparats so gros, dass ein Beobachtungsfehler von $0.5 - 0.8$ Mm. auf jeder Seite, also im ganzen 1.5 Mm., nicht zu vermeiden war. Für diesen Draht bestimmte ich also erst die Constante β als Mittelwerth aus 6 Werthen zu: $\beta = 0.00001489$.

So ergab sich:

1) Ueber die Bewegung schwingender Körper im widerstehenden Mittel. Gymnasialprogramm, Danzig 1850.

2) Pogg. Ann. CXLII. p. 514.

IX.

Nr. der Schwing.	Amplitude:			Δ		Decre- mente.
	Scal. Theil.	Bogen-Secunden:		Secun- den.	Scal. Theil.	
		beobachtet:	berechnet:			
0	93.2	114589	114550	+ 39	+0.031	
4	89.3	110024	110060	- 36	-0.029	0.004412
8	85.85	105970	105842	+128	+0.103	0.004245
12	82.3	101758	101876	-118	-0.095	0.004297
16	79.3	98200	98150	+ 50	+0.040	0.004189
20	76.3	94628	94638	- 10	-0.008	0.004156
24	73.6	91370	91312	+ 58	+0.047	0.004097
28	70.9	88121	88170	- 49	-0.040	0.004073
32	68.4	85102	85192	- 90	-0.081	0.004038
36	66.2	82438	82380	+ 58	+0.047	0.003972
40	63.9	79646	79695	- 49	-0.040	0.003949
44	61.8	77091	77146	- 55	-0.044	0.003912
48	59.8	74651	74728	- 77	-0.062	0.003880
52	58.0	72450	72417	+ 33	+0.026	0.003829
56	56.05	70062	70210	-148	-0.119	0.003815
60	54.42	68062	68105	- 43	-0.035	0.003771
64	52.80	66071	66098	- 27	-0.022	0.003736
68	51.2	64100	64176	- 76	-0.062	0.003710
72	49.7	62251	62336	- 85	-0.068	0.003680
76	48.25	60462	60573	-111	-0.089	0.003654
80	46.9	58793	58883	- 90	-0.081	0.003623
84	45.6	57185	57261	- 76	-0.062	0.003594
88	44.35	55636	55704	- 68	-0.055	0.003566
92	43.20	54210	54206	+ 4	+0.003	0.003533
96	42.0	52721	52764	- 43	-0.035	0.003512
100	40.95	51417	51380	+ 37	+0.030	0.003480
104	39.80	49987	50047	- 60	-0.050	0.003464

In den Formeln von O. E. Meyer ist hierbei:

$$C = 5.37331 - 10; \lambda = 0.006507; q = 4; \varepsilon = 0.001627.$$

Der Werth des Decrements ist $\varepsilon = 0.003706$.

Die beobachteten und berechneten Werthe halten sich (bis auf 2 derselben, bei denen in der Beobachtungsreihe irgend eine Erschütterung störend gewirkt haben muss) sehr gut innerhalb der Beobachtungsfehler.¹⁾

1) Der Grund dafür, dass die späteren Werthe von Δ fortwährend dasselbe Vorzeichen (-) haben, liegt darin, dass ich C nur als

Dieselbe Berechnung habe ich auf alle Beobachtungen angewandt, welche eine Abhängigkeit des Decrements von der Amplitude zeigten. Die drei aus den Tabellen IV, V, VI direct berechneten Werthe des Decrements für den Platindraht (ohne Luftreibung) waren resp.: 0.0004188, 0.0005682, 0.0005148, je nachdem die Anfangsamplitude 17669", 45466", 36688" betrug. Diese drei Beobachtungsreihen waren zwar kurz, dennoch aber konnte ich die Constante β durch alle möglichen Combinationen der Amplituden φ mit genügender Sicherheit bestimmen und fand aus den drei Reihen die folgenden Werthe des Decrements: 0.0003132, 0.0003149, 0.0003150, welche die Anwendbarkeit der Gronau'schen Rechnung auf diese Beobachtungsreihen vollkommen zeigen.

Eine andere gute Bestätigung ergab sich bei einer anderen Länge ($L = 31.5$ Ctm.) des obigen Magnesiumdrahtes. Es ergab sich für ihn $\varepsilon = 0.01031$. Darauf liess ich den Draht 10 Tage lang hängen und es ergab sich bei ungefähr derselben Anfangsamplitude $\varepsilon = 0.006638$. Ich berechnete nun für jede der beiden Reihen die Constante β und daraus die übrigen Grössen, sowie ε ; es ergab sich für die erste Reihe:

$$\varepsilon = 0.002023; \text{ für die zweite: } \varepsilon = 0.002026.$$

Wenngleich die von mir angegebenen Zahlenreihen aufs entschiedenste die Abhängigkeit des log. Decr. von der Amplitude beweisen, so ist damit doch noch immer nicht der Grund für jene Erscheinung gegeben. Ich glaube, dass gerade durch die eben angegebenen Resultate für die letzte Länge des Magnesiumdrahtes: $L = 31.5$ Ctm. die verlangte Erklärung gegeben wird.

Beide Reihen lieferten, der angegebenen Berechnungs-

Mittelwerth aus den ersten 10 Werthen von φ berechnete. Ich hielt es nicht für nöthig, die Rechnung durch die ganze Reihe durchzuführen, da die ersten 10 Werthe unter einander eine ausgezeichnete Uebereinstimmung zeigten.

weise unterworfen, denselben constanten Werth des Decrements; d. h. der secundäre Widerstand war für beide Reihen eine Function des Quadrats der Geschwindigkeit. Wenn nun die Reihe, welche noch mit den N.-D. behaftet ist, einen Widerstand dieser Art darbietet, so ergibt sich leicht der Schluss, dass auch der Einfluss der Amplitude auf das log. Decr. wahrscheinlich in N.-D. zu suchen sein wird; nur mit dem Unterschiede, dass die letzteren sehr schnell verschwinden, also schon innerhalb einer Beobachtungsreihe ihren Einfluss äussern, während die der erst betrachteten Art erst nach langer Zeit unmerklich werden.

Man kann sich nun das Entstehen von N.-D. bei Schwingungsbewegungen des Drahtes ganz ähnlich wie das der in §. 4 betrachteten N.-D. erklären.

Wird nämlich ein Draht in Schwingungen versetzt, so ist dies ja nichts anderes, als dass die Theilchen des Drahtes Deformationen (Verschiebungen) aus ihrer Ruhelage erfahren. Ist die Elasticität des Drahtes, d. h. die Kraft, welche die Deformation aufzuheben strebt, gering, so werden die Theilchen des Drahtes bei jedem Durchgange des spannenden Gewichts durch die ursprüngliche Gleichgewichtslage diese noch nicht vollkommen erreicht haben; es werden vielmehr bei jeder Schwingung nach der einen Seite hin gewisse Verschiebungen der Molecüle im Draht nach derselben Seite oder kurz N.-D. zurückbleiben, die auf die Bewegung nach der anderen Seite hin verzögernd wirken. Je grösser die Geschwindigkeit, mit welcher die Schwingungsbewegungen vor sich gehen, sein wird, d. h. je grösser entweder die Amplitude oder je kleiner die Schwingungsdauer bei derselben Amplitude ist, desto grösser wird die Abnahme des Decrements mit der Amplitude sein müssen. Ausserdem wird das log. Decr. bei gleichem Abstände von der Gleichgewichtslage, d. h. für dieselbe Amplitude verschieden sein, je nachdem die Anfangsamplitude grösser oder kleiner ist; wie dies schon beim Platindraht aus den Beobachtungsreihen hervorging.

Dieser Umstand ist ganz analog jenem bei der sogenannten „elastischen Nachwirkung“ beobachteten: dass nach verschiedenen Formveränderungen die Geschwindigkeit bei gleichem Abstände von der Gleichgewichtslage sehr verschieden ist, wie dies F. Kohlrausch wiederholt beobachtet hat.

Nach allem Gesagten haben wir es also bei der Abnahme des log. Decr. mit der Amplitude wiederum nur mit N.-D. zu thun, welche mit den bei der „elastischen Nachwirkung“ auftretenden ganz identisch sind. Diese Annahme hat jedoch immer nur den Anspruch auf eine Hypothese, solange sie nicht durch das Experiment bestätigt und dadurch zur Gewissheit wird. Ich schloss daher weiter, dass, wenn die gegebene Erklärungsweise die richtige ist, diese N.-D. wie die in §. 4 betrachteten, sich ebenfalls als eine Function der Zeit darstellen lassen müssen, dass also das log. Decr. auch jenes oben aufgestellte Gesetz $\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{a}{b + T}$ befriedigen muss. Zu diesem Zwecke unterwarf ich die Beobachtungsreihe des Magnesiumdrahts: $L = 31.5$ Ctm., welche von den N.-D., die von dem Zustande vor der Einspannung herrühren, befreit war, der Gronau'schen Berechnungsweise, bestimmte also erst die Constante $\beta = 0.00005966$ (aus 4 unter einander sehr gut übereinstimmenden Werthen) und fand, wie oben angegeben, den Werth $\varepsilon = 0.002026$, welchen ich als ε_0 zu betrachten habe. Mit diesem, oder vielmehr mit dem Mittelwerth $\varepsilon = 0.002024$ aus den obigen angegebenen Werthen bestimmte ich nun mittelst kleinster Quadrate die Constanten a und b in voriger Formel und berechnete rückwärts die Decremente ε . Die folgende Tabelle enthält die beobachteten und berechneten Werthe. Da die 0., 6., 12. u. s. w. Amplitude beobachtet wurde und $T = 1.75''$ war, so betrug die Zeit zwischen den einzelnen Beobachtungen $10.5''$. Es ergab sich:

X.

Nr.	Zeit.	Amplitude.	Decremente		Δ
			beobachtet.	berechnet.	
		64930			
0	0.0"	57170	0.00916	[0.00921]	-0.00005
1	10.5"	50362	0.00913	[0.00886]	+0.00027
2	21.0"	45518	0.00851	0.00853	-0.00002
3	31.5"	41035	0.00824	0.00823	+0.00001
4	42.0"	37167	0.00801	0.00796	+0.00005
5	52.5"	34293	0.00764	0.00771	-0.00007
6	63.0"	31540	0.00740	0.00749	-0.00009
7	73.5"	28660	0.00733	0.00728	+0.00005
8	84.0"	26655	0.00710	0.00708	+0.00002
9	94.5"	24585	0.00697	0.00690	+0.00007
10	105.0"	22892	0.00680	0.00673	+0.00007
11	115.5"	21510	0.00660	0.00657	+0.00003
12	126.0"	20255	0.00642	0.00643	-0.00001
13	136.5"	18998	0.00629	0.00629	± 0.00000
14	147.0"	17867	0.00616	0.00616	± 0.00000
15	157.5"	16880	0.00603	0.00604	-0.00001
16	168.0"	15982	0.00590	0.00592	-0.00002
17	178.5"	15105	0.00580	0.00581	-0.00001

$$a = 1.4304, \quad b = 198.90$$

$$\epsilon' = 0.000064.$$

Zur Berechnung der Constanten a und b waren die beiden ersten beobachteten Werthe des Decrements ausgeschlossen, da sie, wenigstens der zweite, offenbar noch infolge des Anfangszustandes Störungen zeigten. Ausserdem wählte ich zu der obigen Rechnung nur die geraden Decremente, also Nr. 2, 4, 6 u. s. w., um grössere Differenzen einzuführen, weshalb die algebraische Summe der Differenzen Δ nicht gleich 0 ist. Ferner sind die Decremente von der Luftreibung, die übrigens hier sehr klein ist,

befreit, da der Werth von ϵ_0 diese auch nicht mehr enthielt.

Die beobachteten und berechneten Werthe der Decremente lassen an Uebereinstimmung nichts zu wünschen übrig. Daher gibt die Tabelle einen Beweis für die Richtigkeit des Werthes ϵ_0 und bestätigt aufs beste die Behauptung, dass der Einfluss der Amplituden auf das log. Decr. nur in N.-D., hervorgerufen durch die Torsionsschwingungen, zu suchen sei.

Wenn nun zugleich bei frisch aufgehängten Drähten das log. Decr. durch N.-D. (hervorgerufen durch krumme Lage, Spannungsdifferenz u. s. w.) vergrößert wird, so wird, wenn beide Arten von N.-D. auf den Draht zugleich wirken, der Einfluss derselben auf das Decrement um so grösser sein; d. h. das Decrement wird bei derselben Anfangsamplitude einen grösseren Werth haben müssen, als wenn nur die eine Art wirkte.

Dennoch aber wird das log. Decr., da ja beide Vergrösserungen von derselben Ursache, von N.-D., die sich nur durch die Art und Weise ihrer Entstehung unterscheiden, herrühren, jenes Gesetz: $\epsilon = \epsilon_0 + \frac{a}{b + T}$ befolgen müssen.

Um dies zu prüfen, bestimmte ich nun auch für die erste Beobachtungsreihe dieses Drahtes, welche in der That noch beiden Arten von N.-D. bedeutend unterworfen war, die Widerstandsconstante $\beta = 0.0001241$ (aus 5 Werthen). Mit dem daraus berechneten Werthe $\epsilon_0 = 0.002024$ bestimmte ich jetzt auch für ihn die Constanten a und b der obigen Formel und berechnete rückwärts die Decremente, welche zusammen mit den beobachteten sich in der folgenden, ganz wie in Nr. X berechneten Tabelle finden. Obgleich die Anfangsamplitude nur wenig grösser ist als in der vorigen, zeigt sich hier das log. Decr. in der That infolge der vom Anfangszustand herrührenden N.-D. (§. 4) bedeutend grösser.

XI.

Nr.	Zeit.	Amplitude.	Decremente		Δ
			beobachtet.	berechnet.	
		68525			
0	0.0"	55325	0.01542		
1	10.5"	45753	0.01466	0.01507	-0.00041
2	21.0"	38258	0.01400	0.01416	-0.00016
3	31.5"	32746	0.01330	0.01338	-0.00008
4	42.0"	28227	0.01278	0.01268	+0.00010
5	52.5"	25085	0.01206	0.01207	-0.00001
6	63.0"	22192	0.01159	0.01152	+0.00007
7	73.5"	20178	0.01100	0.01103	-0.00003
8	84.0"	18163	0.01062	0.01059	+0.00003
9	94.5"	16525	0.01023	0.01019	+0.00004
10	105.0"	15139	0.00987	0.00983	+0.00004
11	115.5"	14005	0.00951	0.00949	+0.00002
12	126.0"	12994	0.00919	0.00919	± 0.00000
13	136.5"	12239	0.00884	0.00890	-0.00006
14	147.0"	11483	0.00856	0.00864	-0.00008

$$a = 1.8330;$$

$$b = 129.95.$$

Beide Tabellen beweisen deutlich die Identität der beiden Arten von N.-D. Ausserdem zeigen sie, dass die Formel, welche Weber für N.-D. bei der Dehnungselasticität fand ($l = l_0 + \frac{a}{b + T}$) auch auf N.-D. bei der Torsionselasticität ausgedehnt werden kann.

Es bietet sich somit hier ein neuer Weg dar, die Erscheinung der bei der „elastischen Nachwirkung“ auftretenden N.-D. zu beobachten und zu studiren; nämlich durch Schwingungsbeobachtungen.

Als Resultate aus den Betrachtungen dieses Paragraphen würden sich also folgende ergeben:

1) Das Gauss-Weber'sche Gesetz, dass die aufeinanderfolgenden Amplituden innerhalb einer Grenze von

2 bis 6° eine geometrische Reihe bilden, gilt nicht allgemein für alle Drähte; dagegen lässt es sich für viele Drähte auf noch grössere Amplituden erweitern; so dass für jeden Draht eine bestimmte Grenze der Amplituden existirt, innerhalb deren das log. Decr. constant ist.

2) Ueber diese Grenze hinaus zeigt sich eine Abhängigkeit des log. Decr. von der Amplitude und zwar in der Weise, dass es zugleich mit der Amplitude abnimmt. Dabei überträgt die Amplitude ihren Einfluss auch auf die späteren Decremente, so dass dasselbe bei derselben Amplitude je nach der Anfangsamplitude einen verschieden grossen Werth besitzt.

3) Der Widerstand, welchen ein Draht, bei dem die Abhängigkeit des log. Decr. von der Amplitude eintritt, darbietet, ist von dem Quadrate der Geschwindigkeit abhängig.

4) Die Abhängigkeit des log. Decr. von der Amplitude hat ihren Grund in N.-D., hervorgerufen durch die Torsionsschwingungen. Der Einfluss der Amplitude ist daher bei verschiedenen Drähten um so grösser, je grösser die N.-D. sind; so dass die Grenze der Amplituden, innerhalb deren das Decrement noch constant ist, von der Beschaffenheit und dem Zustande des Drahtes abhängt.

5) Das mit der Amplitude abnehmende log. Decr. befolgt, als Function der Zeit aufgefasst, das Gesetz:

$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{a}{b + T}$, wo ε_0 das auf unendlich kleine Amplituden reducirte Decrement ist; man findet es durch die Gronau'sche Berechnungsweise. Das angegebene Gesetz gilt für Drähte, welche sowohl die in §. 4 betrachteten N.-D., als auch den Einfluss der Amplitude zeigen.

§. 6. Abhängigkeit des log. Decr. von der Länge und dem Radius des Drahtes.

Die einzigen ausführlichen Beobachtungen, welche uns über den Einfluss der Länge auf das log. Decr. vorliegen,

sind wiederum die von H. Streintz. Er findet dasselbe von der Länge unabhängig. Er hat indess nur mit zwei verschiedenen Längen beobachtet, und ausserdem sind gerade diese Beobachtungen mit jenen früher erwähnten Fehlern behaftet. Es übt nämlich erstens ganz besonders hier die Luftreibung einen störenden Einfluss aus. Dann aber zeigen die Werthe seiner Decremente einen so auffallend regelmässigen Verlauf von N.-D., dass sie keineswegs die den beobachteten Längen entsprechenden, sondern noch viel zu gross sind. Drittens kann auch noch die Amplitude ihren Einfluss geltend gemacht haben, da Streintz, wie er selbst angibt, bei der halben Länge dieselben Amplituden anwandte als bei der ganzen, im ersten Falle die Amplitude also das Doppelte war.

Es schien daher um so mehr geboten, ausführlichere Beobachtungen über diesen Gegenstand anzustellen. Dabei hatte ich also vor allen Dingen darauf Rücksicht zu nehmen, dass weder N.-D., noch zu grosse Amplituden das Decrement fehlerhaft machten. Den schädlichen Einfluss der ersteren eliminirte ich dadurch, dass ich stets erst den Werth des Decrements, welcher mehrere Tage hindurch constant geblieben war, als den wahren Werth desselben annahm, oder ich entfernte ihn durch Anwendung der Gronau'schen Berechnungsweise, wenn zugleich der Einfluss der Amplitude diese Rechnung erforderte, was z. B. bei dem Magnesiumdraht für alle Längen der Fall war. Bei anderen Drähten bestimmte ich die Grenze der Amplitude, für welche das log. Decr. noch constant war. (Die Luftreibung habe ich selbstverständlich, wie immer, in Betracht gezogen.)

Die folgenden Tabellen enthalten die erhaltenen Resultate.

Tab. XII und XIII gelten für Messingdrähte von 0.45 und 0.89 Mm. Durchmesser, XIV und XV für Stahldrähte von 0.50 und 0.89 Mm. Durchmesser, die durch die schwere Kugel gespannt sind.

XII.

<i>L</i>	ε	ε^1	<i>T</i>
153.5 Ctm.	0.0001728	0.0000336	19.87
68.0 -	0.0001438	0.0000257	13.26
45.6 -	0.0001310	0.0000226	10.88
25.6 -	0.0001274	0.0000188	8.17

XIII.

<i>L</i>	ε	ε^1	<i>T</i>
153.5 Ctm.	0.0001211	0.0000151	5.733
68.0 -	0.0001204	0.0000118	3.817
45.6 -	0.0001257	0.0000105	3.119
25.6 -	0.0001426	0.0000088	2.310

XIV.

<i>L</i>	ε	ε^1	<i>T</i>
66.0 Ctm.	0.0006164	0.0000178	7.495
20.0 -	0.0006041	0.0000123	4.123
10.0 -	0.0005877	0.0000097	2.940

XV.

<i>L</i>	ε	ε^1	<i>T</i>
66.0 Ctm.	0.0005162	0.0000088	2.323
20.0 -	0.0005076	0.0000063	1.300
10.0 -	0.0004849	0.0000052	0.910

Tab. XIII und XVI zeigen also eine Zunahme, Tab. XII, XIV und XV eine Abnahme des Decrements mit abnehmender Länge. — Bei einem Messing- und einem Platindraht hatte ich schon früher gefunden, dass das log. Decr., während es für grössere Längen nahezu constant blieb, für kleinere Längen eine Zunahme zeigte.

So war für den:

	Messingdraht.	Platindraht.
grössere Länge	$\varepsilon = 0.0001002$	0.000320
$L = 37.2$	0.0000882	0.000299
$L = 24.1$	0.0001072	0.000315

Ich vermuthete daher, dass in dem Drahte vielleicht ein Theil des Widerstandes direct proportional der Zeit wirkt, so dass dieser für grosse Längen des Drahtes das Uebergewicht erhält über einen anderen Theil, welcher mit abnehmender Länge des Drahtes zunimmt, also umgekehrt proportional der Zeit wirkt und daher erst bei kleineren Längen zum Vorschein kommt.

Darin wurde ich besonders durch die beiden Tabellen XII und XIII für die beiden Messingdrähte bestärkt. Für den ersten ist nämlich die Schwingungsdauer sehr gross und die Werthe des Decrements zeigen in dem

Maasse, als diese abnimmt, eine geringere Abnahme; für den zweiten Messingdraht dagegen, für welchen die Schwingungsdauer bedeutend kleiner ist, zeigt sich mit abnehmender Schwingungsdauer eine Zunahme des Decrements. Es wäre also möglich, dass sich hier der Widerstand, welcher umgekehrt proportional der Zeit wirkt, geltend macht, während der andere der Schwingungsdauer oder der Quadratwurzel aus der Länge proportionale Theil verhältnissmässig klein ist und seine Wirkung nur insofern äussert, als er die Zunahme des Decrements mit abnehmender Länge zum Theil verdeckt. Um über die Zulässigkeit dieser Annahme zu entscheiden, beschloss ich, mit dem Magnesiumdraht, welcher eine grosse innere Reibung und eine verhältnissmässig kleine Schwingungsdauer besitzt, bei verschiedenen Längen zu beobachten (Tab. XVI).

XVI.

L	ε	ε^1	T
168.0	0.001523	0.000104	3.99
81.5	0.001658	0.000080	2.83
31.5	0.002024	0.000063	1.75
25.0	0.002201	0.000059	1.57

Es folgt wieder eine Zunahme des Decrements mit abnehmender Länge und zwar sind die beiden Werthe für die letzten Längen ziemlich genau umgekehrt proportional der ersten Potenz der Schwingungsdauer.¹⁾ Für sie ist also der andere Theil des inneren Widerstandes, welcher direct proportional der Quadratwurzel aus der Länge wirkt, sehr klein.

1) Auch für eine noch kürzere Länge: $L = 10.9$ Ctm. machte ich eine Beobachtungsreihe, für welche ich $\varepsilon = 0.003240$ erhielt, einen Werth, welcher mit den obigen in sehr gutem Einklang stehen würde. Dennoch halte ich ihn nicht für streng richtig, da die Beobachtungsreihen infolge der grossen Geschwindigkeit des Apparates Unregelmässigkeiten zeigten, welche besonders bei der Berechnung der Constanten β hervortraten, die in ihren Werthen grosse Differenzen ergab. Ich ziehe es daher vor, diesen Werth auszuschneiden.

Wenn die obige Annahme richtig ist, so wird das log. Decr. die Form annehmen:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \frac{c}{T} + c_1 T = \frac{c^1}{\sqrt{L}} + c_1^1 \sqrt{L}.$$

Diese Zerlegung versuchte ich auf obige Werthe der Decremente für den Magnesiumdraht anzuwenden, bestimmte daher die Constanten c und c_1 durch Combination obiger Werthe als Mittelwerthe und berechnete rückwärts für jede Länge die Werthe ε_1 und ε_2 ; ihre Summe ergab dann das berechnete ε . So war:

XVII.

L	ε_1	ε_2	ε		Δ
			beobachtet.	berechnet.	
168.0 Ctm.	0.000750	0.000785	0.001523	0.001535	-0.000012
81.5 -	0.001058	0.000557	0.001658	0.001615	+0.000043
31.5 -	0.001709	0.000344	0.002024	0.002053	-0.000029
25.0 -	0.001906	0.000309	0.002201	0.002215	-0.000014

$$c = 0.002992; \quad c_1 = 0.0001968.$$

Für die obigen Messingdrähte ergab sich ebenso:

XVIII. $d = 0.45$ Mm.

L	ε_1	ε_2	ε		Δ
			beobachtet.	berechnet.	
153.5 Ctm.	0.0000289	0.0001446	0.0001728	0.0001735	-0.0000007
68.0 -	0.0000433	0.0000965	0.0001438	0.0001398	+0.0000040
45.6 -	0.0000527	0.0000792	0.0001310	0.0001319	-0.0000009
25.6 -	0.0000702	0.0000595	0.0001274	0.0001297	-0.0000023

$$c = 0.0005738; \quad c_1 = 0.00000728.$$

XIX. $d = 0.89$ Mm.

L	ε_1	ε_2	ε		Δ
			beobachtet.	berechnet.	
153.5 Ctm.	0.0000454	0.0000760	0.0001211	0.0001214	-0.0000003
68.0 -	0.0000683	0.0000506	0.0001204	0.0001189	+0.0000015
45.6 -	0.0000835	0.0000413	0.0001257	0.0001248	+0.0000009
25.6 -	0.0001128	0.0000306	0.0001426	0.0001434	-0.0000008

$$c = 0.0002605; \quad c_1 = 0.0000132.$$

Wenn nun auch die Vorstellung, dass der innere Widerstand im Drahte aus zwei Theilen bestehen soll, welche entgegengesetzte Gesetze befolgen, anfänglich etwas Befremdendes hat und mit der Vorstellung, welche man bisher von der inneren Reibung gehabt hat, in Widerspruch steht, so gewinnt sie doch mehr an Wahrscheinlichkeit, wenn man in Erwägung zieht, dass bei den Deformationen, welche der Draht durch die Torsion erleidet, jedenfalls ein Theil der Bewegung in Wärme umgesetzt wird. Dieser Theil würde in dem Gliede von ε zu suchen sein, welches proportional der Zeit wirkt. — Vielleicht lassen sich auch die Nachwirkungsdeformationen auf den einen oder anderen Theil des inneren Widerstandes zurückführen.

Für die Stahldrähte, für welche ich die Zerlegung nicht vorgenommen habe, da ich nur drei Werthe zur Bestimmung der Constanten c und c_1 hatte, wird jedenfalls der Theil der inneren Reibung, welcher proportional der Quadratwurzel aus der Länge wirkt, gegenüber dem anderen Theile sehr gross sein, da die Decremente, wie bei dem schwachen Messingdraht, mit der Länge abnehmen.

Will man die Abhängigkeit des $\log.$ Decr. von dem Radius untersuchen, so darf man die Werthe der Decremente nur bei solchen Drähten mit einander vergleichen, welche sich in gleichem Zustande befinden, dieselbe Elasticität zeigen. Für zwei solche Drähte müsste das Gesetz der Elasticität bestehen: dass sich die Schwingungszeiten zu einander umgekehrt wie die Quadrate der Radien verhalten. Für die beiden Messingdrähte gilt dieses Gesetz nicht; man darf somit für sie keinen Schluss auf die Abhängigkeit des Decrements vom Radius machen. Dagegen erweisen sich die Stahldrähte als von nahezu gleicher Elasticität; es ergeben sich nämlich für das Verhältniss der Schwingungszeiten bei den drei Längen die Zahlen resp. 3.226, 3.171, 3.230; für das umgekehrte Verhältniss der Quadrate der Radien 3.168.

Vergleicht man nun die $\log.$ Decr. dieser Drähte bei

derselben Länge mit einander, so ergibt sich eine Abhängigkeit des log. Decr. vom Radius in der Weise, dass die log. Decr. der dritten Wurzel aus den Radien umgekehrt proportional sind.

Es ergibt sich nämlich das Verhältniss $\frac{\sqrt[3]{r_1}}{\sqrt[3]{r_2}} = 1.212$.

Für die Verhältnisszahlen der Decremente bei den Längen: 66.0 Ctm., 20.0 Ctm. und 10 Ctm. erhält man resp die Werthe; 1.194, 1.190, 1.212; Zahlen, welche das obige Gesetz vollkommen bestätigen.

Ich bemerke jedoch sofort, dass dieses Gesetz noch nicht den Anspruch auf ein allgemeines Naturgesetz machen kann; es bedarf dazu erst noch der Bestätigung durch zahlreiche Untersuchungen auch für andere Drähte. Ebenso bleibt es noch eine offene Frage, ob sich vielleicht der Theil der inneren Reibung, welcher umgekehrt proportional der Schwingungsdauer ist, proportional dem Quadrat des Radius ergibt, wie die bisher aufgestellte Theorie der inneren Reibung es verlangt; ferner: nach welchem Gesetze der andere der Schwingungsdauer proportionale Theil des Decrements vom Radius abhängt.

Aus den Untersuchungen dieses Paragraphen folgt also:

1) Das log. Decr. ist von der Länge des Drahtes abhängig. Diese Abhängigkeit äussert sich bei verschiedenen Drähten verschieden, indem das Decrement bei den einen eine Abnahme, bei anderen eine Zunahme mit der Länge zeigt.

2) Diese scheinbare Ungesetzmässigkeit lässt sich dadurch erklären, dass das log. Decr. aus zwei Theilen besteht, von denen der eine umgekehrt, der andere direct proportional der Quadratwurzel aus der Länge ist, so dass sich das Decrement unter der Form: $\epsilon = \frac{c_1}{\sqrt{L}} + c_1' \sqrt{L}$ darstellt. Der innere Widerstand, den der Draht darbietet, besteht demgemäss auch aus zwei Theilen, welche das eben genannte Gesetz befolgen.

3) Für zwei Drähte von verschiedenem Radius ist das log. Decr. ε wahrscheinlich der dritten Wurzel aus den Radien umgekehrt proportional, wenn die Längen des Drahtes und das Trägheitsmoment unverändert bleiben.

§. 7. Abhängigkeit des log. Decr. von der Temperatur.

Dass eine Temperaturänderung auf den inneren Widerstand des Drahtes einen Einfluss ausüben wird, ist von vornherein wahrscheinlich, da ja durch sie die moleculare Constitution des Drahtes eine ganz andere wird. Die bisherigen Beobachtungen wurden deshalb bei nahezu constanter Temperatur angestellt. Da die Beobachtungen gewöhnlich bei der Zimmertemperatur gemacht wurden, so waren kleine Differenzen natürlich nicht zu vermeiden; dieselben beliefen sich jedoch auf höchstens $2 - 3^\circ$.

Diese Temperaturdifferenzen äusserten ihren Einfluss höchstens in der dritten Decimalstelle des Decrements; bei den beiden Messingdrähten sogar erst in der vierten. Indess nahm das log. Decr. mit der Temperatur zu, ein Resultat, welches Streintz bereits gefunden hat. Seine Beobachtungen beziehen sich sämmtlich auf höhere Temperaturen von etwa $20 - 100^\circ$; aber auch sie sind von den früher angegebenen Mängeln nicht frei. Für meine Beobachtungen war es ausserdem von besonderem Interesse, zu erfahren, wie sich das log. Decr. innerhalb der Grenzen der Zimmertemperatur ($0 - 25^\circ$) mit dieser änderte.

Da mir ein besonderer Apparat, dem Draht eine bestimmte Temperatur zu ertheilen, nicht zu Gebote stand, so stellte ich diese Untersuchungen in den Wintermonaten an, um möglichst grosse Temperaturdifferenzen zu erzielen.

Es bot sich mir sofort bei den ersten Beobachtungsreihen eine Erscheinung dar, welche nach den bis jetzt mitgetheilten Resultaten zu erwarten war und durch sie ihre einfache Erklärung findet. Jede Temperaturänderung ertheilt nämlich den Theilchen des Drahtes Deformationen,

welche ebenso, wie die durch jede mechanische Ursache bewirkten, N.-D. bedingen werden. Daraus folgt zugleich, dass die Molecüle des Drahtes die neue Gleichgewichtslage, welche ihnen durch eine Temperaturänderung vorgeschrieben wird, erst nach einiger Zeit erreichen werden. — Diese Beobachtung machte ich später wiederholt an einem Kupferdrahte. Erhöhte ich nämlich die Zimmertemperatur auf einige 20° und machte ich sofort eine Beobachtungsreihe, so zeigte das Decrement während dieser Reihe eine Zunahme, auch wenn die Temperatur constant blieb. Oeffnete ich nun die Fenster, so dass die Temperatur sehr schnell herabging, so ergaben sich die ersten Werthe des Decrements in einer neuen Beobachtungsreihe keineswegs kleiner als die der ersten selbst wenn das Thermometer schon eine sehr niedrige Temperatur anzeigte; die Decremente behielten vielmehr nahezu denselben Werth bei und zeigten erst nach einiger Zeit eine allmähliche Abnahme. Diese Erscheinung ist einfach auf N.-D. zurückzuführen: Wird nämlich die Temperatur des Drahtes erhöht, so folgen die Molecüle nicht sofort dieser Erhöhung, sondern gehen erst nach und nach in ihre neue Gleichgewichtslage über; ganz ähnlich ist der Vorgang bei einer schnellen Erniedrigung der Temperatur, bei welcher erst noch die von der ursprünglichen Erhöhung herrührenden N.-D. zum Vorschein kommen.

In ganz bedeutendem Maasse treten diese durch eine Temperaturerhöhung hervorgerufenen N.-D. im Glase auf, welche sich am Thermometer in den Variationen des Nullpunktes äussern und durch diese mit vorzüglicher Schärfe beobachtet und studirt werden können. Bei vielen Thermometern verschwinden bekanntlich die durch eine Erhöhung auf 100° hervorgerufenen N.-D. sogar erst nach ungefähr 6 Monaten vollständig.

Wenn diese nun auch für Drähte, besonders bei Temperaturdifferenzen innerhalb der Zimmertemperatur, bei weitem nicht in so hohem Grade auftreten und auch schon nach viel früherer Zeit keinen merklichen Einfluss

mehr
doch
nahm
Luft
nehm
unzu
des
Bew

von
Beo
log.
die
dies
und
Rei
stim

wär
Mo
Gle
das
aus
Dr
her
nie
ihr
hal
W
bei
ne
Be
Ta
Fu
he
sic

mehr auf das log. Decr. ausüben werden, so darf man sie doch nicht vernachlässigen. Ganz besonders ist die Annahme, dass der Draht die Temperatur der umgebenden Luft ebenso schnell oder womöglich noch schneller annehme, als sie das Quecksilberthermometer zeigt, eine ganz unzulässige, wenigstens in Rücksicht auf die im Inneren des Drahtes nach einiger Zeit noch vor sich gehenden Bewegungen.

Aus diesem Grunde ist auch die Beobachtungsmethode von Prof. Streintz nicht zu billigen. Er führt diese Beobachtungen nämlich in der Weise aus, dass er das log. Decr. erst bei der Zimmertemperatur bestimmt, dann die Temperatur des Drahtes auf nahezu 100° erwärmt, bei dieser eine neue Beobachtung des Decrements vornimmt und dann in Intervallen von einer halben Stunde eine Reihe von Decrementen für die jeweilige Temperatur bestimmt.

Nach dem Gesagten ist klar, dass 1) nach der Erwärmung auf 100° bei der ersten Beobachtungsreihe die Moleküle des Drahtes die dieser Temperatur entsprechende Gleichgewichtslage noch gar nicht erreicht haben werden, dass infolge dessen der Werth des Decrements zu klein ausfallen wird. Es werden aber 2) bei der Abkühlung des Drahtes die durch die vorhergehende höhere Temperatur hervorgerufenen N.-D. auf die bei der nächstfolgenden niederen Temperatur beobachteten Werthe des Decrements ihren störenden Einfluss ausüben, da sie in Zeit von einer halben Stunde noch nicht verschwunden sind. Jeder spätere Werth des Decrements wird daher im Verhältniss zu dem bei der höchsten Temperatur beobachteten, sowie zu seinem vorhergehenden zu gross ausfallen. Einen deutlichen Beweis dafür gibt das bei allen Reihen erst am folgenden Tage beobachtete Decrement bei der Zimmertemperatur. Für dieses kann man die durch die Temperaturerhöhung hervorgerufenen N.-D. als verschwunden ansehen; es wird sich daher im Verhältniss zu dem letzten Decrement des

vorhergehenden Tages zu klein ergeben müssen, wie auch die Streintz'schen Zahlen beweisen.

Ausserdem geht nun freilich in seine Beobachtungsreihen ein anderer noch weit empfindlicherer Fehler ein, nämlich die von dem Zustande vor der Einspannung herrührenden N.-D., welche bei sämtlichen Beobachtungsreihen über das „log. Decr. und die Temperatur“ in einem so hohen Grade auftreten, dass sie in vielen Fällen die Zunahme des Decrements mit der Temperatur total verdecken, ja sogar bewirken, dass für einige Drähte das Decrement bei 100° bedeutend kleiner ist als das vorher bei 20° bestimmte. Ferner zeigt sich dieser Einfluss ebenfalls in dem Werthe des Decrements, welcher am folgenden Tage bei der Zimmertemperatur bestimmt ist. Dieser beträgt sehr oft nur $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ des bei derselben Temperatur am Anfange der Beobachtungsreihe bestimmten Decrements. Da nun die N.-D. das log. Decr. vergrössern und mit der Zeit allmählich verschwinden, so werden infolge dessen die ersten Werthe der Decremente im Verhältniss zu den späteren zu gross ausfallen. Es ist daher nur ein glücklicher Zufall, wenn sich der Einfluss dieser von der Einspannung herrührenden N.-D. mit jenen durch die Temperaturveränderung hervorgerufenen so compensirt, dass sich im allgemeinen eine regelmässige Abnahme mit abnehmender Temperatur zeigt. Ausserdem sind die N.-D. nicht nur von der Zeit abhängig, sondern ebenfalls dem Einflusse der Temperatur ganz bedeutend unterworfen. Wir wissen bis jetzt nach den Beobachtungen von Kohlrausch nur, dass innerhalb der Zimmertemperatur zwischen dieser und den N.-D. nahezu Proportionalität besteht. Ob dieses Gesetz auch für höhere Temperaturen gilt, ob ferner für diese die N.-D. dieselbe Abhängigkeit von der Temperatur befolgen wie die innere Reibung, lässt sich nicht ohne weiteres vorhersagen.

Wenn die folgenden Beobachtungen infolge nicht zu vermeidender Temperaturschwankungen auch nicht den Anspruch auf vollkommene Strenge machen können, so

glaube
fahrer
über
ratur
rung
achtu
Dr. P
die N
mit I
Temp
zu b
also
zeige

83.5
aus,
war.

gänz
plitz
fest
lich
rüh
aus
vor
erh
3—
ger
jed
me
(da
Te
Gr
Dr
ich
zu
Ic

glaube ich doch, dass sie, wie das Beobachtungsverfahren auch zeigen wird, das von mir gefundene Gesetz über die Abhängigkeit des Decrements von der Temperatur innerhalb der Grenzen $0-25^{\circ}$ in erster Annäherung bestätigen. Ich bediente mich dabei einer Beobachtungsmethode, welche derjenigen analog ist, die Hr. Dr. Pernet bei seinen ausführlichen Untersuchungen „über die Nullpunktsdepressionen der Normalthermometer“ (l. c.) mit Erfolg angewandt hat und die darin besteht, dass die Temperaturen so lange constant gehalten werden, bis die zu beobachtenden Grössen einen constanten Werth und also die Nachwirkungen ein Maximum, resp. Minimum zeigen.

Die Beobachtungen führte ich an zwei Längen ($L = 83.5$ Ctm. und 50.5 Ctm. eines ausgeglühten Kupferdrahtes aus, für welchen $d = 0.33$ Mm., T resp. $= 6.10''$ und $4.75''$ war. Er war durch die leichte Kugel gespannt.

Nachdem die von der Einspannung herrührenden N.-D. gänzlich verschwunden waren und ich die Grenze der Amplituden, innerhalb deren das log. Decr. constant blieb, festgestellt hatte, bestimmte ich die Zeit, welche erforderlich war, damit die von einer Temperaturänderung herrührenden N.-D. keinen Einfluss auf das log. Decr. mehr ausübten; es genügte für diesen Draht, die Temperatur vor jeder Beobachtungsreihe zwei Stunden constant zu erhalten. Um ganz sicher zu gehen, brachte ich schon 3—4 Stunden vor jeder Beobachtung, oft auch noch länger, das Zimmer auf die gewünschte Temperatur. Vor jeder Beobachtungsreihe wurde der Stand der Thermometer am oberen und unteren Ende des Drahtes abgelesen (das Maximum ihrer Differenz betrug bei den höchsten Temperaturen 1° , bei den niederen nur einige Zehntel Grade) und aus beiden das Mittel als die Temperatur des Drahtes angenommen. Nach jeder Beobachtungsreihe las ich die Temperatur von neuem ab; jedoch nur, um mich zu überzeugen, ob dieselbe nahezu constant geblieben war. Ich halte es nicht für rationell, aus den Temperaturen

vor und nach jeder Beobachtungsreihe das Mittel zu nehmen, da man nicht annehmen darf, dass die Molecüle des Drahtes innerhalb der kurzen Zeit, welche eine Beobachtungsreihe in Anspruch nahm (10—12 Min.), dieser kleinen Temperaturdifferenz folgen werden.

Die ersten Beobachtungsreihen machte ich für die mittlere Zimmertemperatur und nahm aus mehreren Werthen für das Decrement, welche ich bei derselben Temperatur erhalten hatte und die gute Uebereinstimmung zeigten, das Mittel. Darauf wurde das Zimmer erwärmt und unter obiger Vorsicht das Decrement für die hohen Temperaturen bestimmt. Auch hier nahm ich aus den Werthen, welche für eine bestimmte Temperatur dem Maximum am nächsten lagen, das Mittel als den Werth des Decrements für diese Temperatur.

Nach diesen Bestimmungen, welche mehrere Tage hindurch wiederholt wurden, öffnete ich die Fenster und wartete bis zu den ersten Beobachtungsreihen mindestens 24 Stunden, damit die von der hohen Temperatur herrührenden N.-D. gänzlich verschwanden. Das Decrement wurde nun für die niederen Temperaturen auf dieselbe Weise bestimmt, wie für die hohen. Darauf wurde noch einmal bei den früheren hohen Temperaturen beobachtet und aus dem hier und dem früher erhaltenen Werthe des Decrements das Mittel genommen.

Derselbe Process wurde für die niedrigsten Temperaturen wiederholt und endlich zum Schluss das Decrement noch einmal für die mittleren Temperaturen bestimmt. Auf diese Weise erhielt ich für die Decremente bei derselben Temperatur Werthe, welche unter einander nur sehr wenig differirten und von denen ich annehmen durfte, dass sie den einer bestimmten Temperatur entsprechenden wahren Werthen ziemlich nahe kamen. Die Decremente zeigten eine regelmässige Zunahme mit der Temperatur und zwar, wie eine graphische Darstellung dieser Abhängigkeit ergibt, eine nahezu proportionale. Ich versuchte sie daher durch eine Gleichung von

der L
für O
besti
3, 7
nete
Tabo

$\frac{L}{Z}$	$90^\circ C$
1	1.0
2	4.0
3	7.0
4	16.5
5	22.5
6	24.0
7	25.5

$t_0 = 0$

$L =$
Der
wie
bell
mal
sie

Dr
Die
in
oba
als
in
K
gr

der Form: $\varepsilon = \varepsilon_0 (1 + \alpha \vartheta)$ darzustellen, wo ε_0 das log. Decr. für 0° , α eine Constante, ϑ die Temperatur bedeutet. Ich bestimmte die beiden Constanten α und ε_0 aus Nr. 1, 2, 3, 7 der folgenden beobachteten Decremente und berechnete mit diesen nach voriger Formel die zu den in der Tabelle angegebenen Temperaturen gehörigen Werthe ε .

XX.

 $L = 83.5$ Ctm.

N.	$\vartheta^\circ C$	Decrement		Δ
		beobacht.	berechnet.	
1	1.0	0.000496	0.000495	+0.000001
2	4.0	0.000511	0.000508	+0.000003
3	7.0	0.000517	0.000521	-0.000004
4	16.5	0.000556	0.000561	-0.000005
5	22.5	0.000588	0.000586	+0.000002
6	24.0	0.000591	0.000592	-0.000001
7	25.5	0.000599	0.000599	± 0.000000

 $\varepsilon_0 = 0.0004911$; $\alpha = 0.00859$.

XXI.

 $L = 50.5$ Ctm.

N.	$\vartheta^\circ C$	Decrement		Δ
		beobacht.	berechnet.	
1	2.5	0.000494	0.000492	+0.000002
2	4.0	0.000501	0.000498	+0.000003
3	10.0	0.000515	0.000522	-0.000007
4	20.0	0.000563	0.000563	± 0.000000
5	21.5	0.000567	0.000568	-0.000001
6	25.5	0.000587	0.000585	+0.000002

 $\varepsilon_0 = 0.000482$; $\alpha = 0.00885$.

Das log. Decr. für die Luftreibung war bei dem Draht $L = 83.5$: $\varepsilon^1 = 0.0001297$; $L = 50.5$: $\varepsilon^1 = 0.0001107$. Der Einfluss der Temperatur auf diesen Werth zeigte sich wieder erst in der vierten Decimalstelle. Die in der Tabelle angegebenen Decremente sind sämmtlich auf 4 Decimalstellen berechnet und dann auf drei abgekürzt worden; sie sind natürlich von der Luftreibung befreit.

Der Temperaturcoefficient α musste für denselben Draht bei verschiedenen Längen denselben Werth besitzen. Die aus den beiden Tabellen gefundenen Werthe zeigen in der That eine Uebereinstimmung, wie sie aus diesen Beobachtungen nur erwartet werden konnte. Es würde sich als Mittelwerth $\alpha = 0.00847$ ergeben, welcher indess nur in erster Annäherung als der richtige gilt. Für einen Kupferdraht von anderer Elasticität, anderem Härtegrade etc. wird sich α natürlich ändern.

Auch an diese Untersuchungen knüpfen sich Fragen von grossem Interesse:

Zunächst würde durch genaue Beobachtungen zu ermitteln sein, ob dieses eben aufgestellte Gesetz auch für höhere Temperaturen gilt, was wohl nicht wahrscheinlich ist. Ferner: ob vielleicht nur der eine der Quadratwurzel aus der Länge des Drahtes direct proportionale Theil der inneren Reibung mit der Temperatur zunimmt, während der andere Theil unabhängig von ihr ist; welches Gesetz die N.-D. bei höheren Temperaturen befolgen, etc.

Die Proportionalität der inneren Reibung, sowie die der N.-D. mit der Temperatur innerhalb der Grenzen der Zimmertemperatur scheint wiederum auf einen engen Zusammenhang beider Erscheinungen zu deuten.

Ueber die Abhängigkeit des log. Decr. von der Temperatur folgt also das Resultat:

Das logarithmische Decrement nimmt mit der Temperatur zu und ist dieser innerhalb der Grenzen von 0—25° proportional. Es lässt sich als Function der Temperatur durch die Gleichung: $\epsilon = \epsilon_0 (1 + \alpha \vartheta)$ darstellen, wo ϵ_0 das Decrement für 0°, α die Temperaturconstante, ϑ die Temperatur bedeutet.

Zum Schluss will ich noch eine Bemerkung über ein Resultat hinzufügen, zu welchem Prof. Boltzmann in seiner Arbeit: „Zur Theorie der elastischen Nachwirkung“¹⁾ gelangt und welches mit meinen Resultaten in Widerspruch steht. Er findet nämlich durch theoretische Betrachtungen das log. Decr. einzig und allein von dem Material des Drahtes abhängig und zwar in der Form: $\epsilon = \frac{\pi^2}{2} \frac{B}{A}$, wo B und A zwei Constante sind, die eben nur durch die Individualität des Drahtes bedingt sind.

Er geht dabei aus von den Lamé'schen Elasticitätsgleichungen:

1) Pogg. Ann. Ergbd. VII. 1876.

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho \cdot \frac{d^2 u(t)}{dt^2} - X = \frac{dN_1}{dx} + \frac{dT_3}{dy} + \frac{dT_2}{dz} \\ \rho \cdot \frac{d^2 v(t)}{dt^2} - Y = \frac{dT_3}{dx} + \frac{dN_2}{dy} + \frac{dT_1}{dz} \\ \rho \cdot \frac{d^2 w(t)}{dt^2} - Z = \frac{dT_2}{dx} + \frac{dT_1}{dy} + \frac{dN_3}{dz}, \end{array} \right.$$

wo die Grössen N und T die bekannte Bedeutung haben:

$$N_1 = X_x = 2\mu \frac{du}{dx} + \lambda \Delta; \quad \left(\Delta = \frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz} \right).$$

$$T_1 = Y_z = Z_y = \mu \left(\frac{dv}{dz} + \frac{dw}{dy} \right)$$

und analog die anderen Grössen.

Diese Gleichungen wendet er auf den Fall der Torsion eines Drahtes an und erhält, indem er die Axe des vertical herabhängenden Drahtes als X -Axe, das Centrum seiner oberen fixen Endfläche als Coordinatenanfangspunkt annimmt, für die Verrückungen u, v, w die Substitutionen:

$$u = 0, \quad v = -\frac{zx\vartheta(t)}{l}, \quad w = \frac{yx\vartheta(t)}{l};$$

wo l die Länge des Drahtes, $\vartheta(t)$ der Winkel ist, um welchen der unterste Querschnitt des Drahtes zur Zeit t tordirt ist.

Nachdem er die Bewegungsgleichung für das angehängte Gewicht unter gewissen für die „elastische Nachwirkung“ geltenden Voraussetzungen aufgestellt und sie für verschiedene specielle Fälle dieser Erscheinung discutirt hat, wendet er sie auch auf das Schwingungsproblem an.

Nun kann man sich aber leicht überzeugen, dass, wenn man in den obigen Lamé'schen Gleichungen:

$$\frac{dN_1}{dx} = \frac{d\left(2\mu \frac{du}{dx} + \lambda \Delta\right)}{dx}, \quad \frac{dT_3}{dy} = \frac{d\left(\mu \left(\frac{du}{dy} + \frac{dv}{dx}\right)\right)}{dy} \text{ etc.}$$

bildet, wo u, v, w die angegebenen Werthe haben, und sie in diese Gleichungen einsetzt, die rechten Seiten derselben,

also auch die linken, zu Null werden; d. h. die Gleichungen gelten unter den gemachten Substitutionen für das Gleichgewicht des Drahtes. Wenn sie daher Boltzmann auf das Schwingungsproblem anwendet und daraus obiges Resultat für das Decrement findet, so hat dies natürlich keinen Sinn.

Um dieses theoretisch gefundene Resultat einer experimentellen Prüfung zu unterziehen, theilt Boltzmann schliesslich einige an einem Glasfaden gemachte Schwingungsbeobachtungen mit, aus denen er das log. Decr. durch eine nicht controlirbare Rechnung findet; er berechnet für dasselbe durchschnittlich einen Werth: $\varepsilon = 0.00180$. Nun berechnet er nach der oben gefundenen Formel das Decrement für seinen Apparat und findet es:

$$\varepsilon = \frac{\pi^2}{2} \cdot \frac{B}{A} = \frac{44\pi}{8 \times 1380}.$$

Diese Grösse rechnet er zu 0.0013 aus, welcher Werth in der That mit dem obigen experimentell gefundenen ziemlich gut übereinstimmen würde, wenn man berücksichtigt, dass in dem letzteren noch die Luftreibung enthalten ist.

Es ergibt nun aber die Grösse $\frac{44\pi}{8 \times 1380}$, wie eine Ausrechnung leicht zeigt, den Werth 0.013, also einen zehnmal grösseren Werth, wodurch die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Experiment sofort verschwindet, die wegen des fehlerhaften theoretischen Resultates von vornherein auch keineswegs zu erwarten war.

V. B

W e
einem
und c
so sin
lute ?
Geset

(1)
in we
in Cu
ausge

tient
durch
zufüh
möge
L
man

(2)

Func
Gese
sich
geom
zonta
p, v
Läng
pend
der
dem

Ann

V. *Beitrag zur Lehre von den Aggregatzuständen;
von A. Ritter in Aachen.*

§. 1.

Temperaturfläche der Luft.

Wenn eine ruhende Luftmasse von 1 Kgr. Gewicht in einem cylindrischen Gefässe zwischen dem Boden desselben und einem beweglichen Kolben eingeschlossen sich befindet, so sind die drei Grössen: Druck p , Volumen v und absolute Temperatur T nach dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze der Bedingungsgleichung unterworfen:

$$(1) \quad pv = RT,$$

in welcher die Constante $R = 29.27$ zu setzen ist, wenn v in Cubikmetern und p in Kilogrammen pro Quadratmeter ausgedrückt wird. Diese Gleichung zeigt, dass der Quotient $\frac{pv}{T}$ stets denselben Werth beibehält, wie auch immer durch Veränderung der Kolbenstellung oder durch Wärmezuführung der Zustand der Luftmasse geändert werden möge.

Für die absolute Temperatur der Luftmasse erhält man aus obiger Gleichung den Ausdruck:

$$(2) \quad T = \frac{pv}{R}.$$

Die Grösse T erscheint in dieser Gleichung als eine Function der beiden veränderlichen Grössen p , v , und das Gesetz, nach welchem die Grösse T mit den Grössen p , v sich ändert, kann man sich durch eine krumme Fläche geometrisch veranschaulichen. Wenn man in der Horizontalebene OXY den Punkt aufsucht, dessen Coordinaten p , v sind, und in diesem Punkte ein Perpendikel von der Länge T errichtet, so kann der Endpunkt J dieses Perpendikels als Repräsentant des augenblicklichen Zustandes der Luftmasse betrachtet werden. (Taf. IV Fig. 2. a.) Indem man sich diese Construction für alle Werthcombi-

nationen der Grössen p , v wiederholt denkt, erhält man als geometrischen Ort für alle Lagen, welche der Punkt J annehmen kann, eine krumme Fläche, welche abkürzungsweise die „Temperaturfläche“ genannt werden soll. Jedem Punkte dieser Temperaturfläche entspricht ein besonderer Zustand der Luftmasse, insofern mit der Lage des Punktes zugleich für jede der drei veränderlichen Grössen p , v , T ein bestimmter Werth gegeben ist.

Denkt man sich durch den Punkt J eine Ebene gelegt, welche der Verticalebene OYZ parallel ist, so erkennt man, dass die Temperaturfläche von dieser Ebene in einer geraden Linie geschnitten wird, deren Neigungswinkel berechnet werden kann aus der Gleichung:

$$(3) \quad \operatorname{tg} \epsilon = \frac{dT}{dp} = \frac{v}{R},$$

in welcher die Grösse v als eine constante Grösse zu betrachten ist.

Denkt man sich ein anderes Mal die Ebene parallel zur Verticalebene OXZ hindurchgelegt, so erhält man wiederum eine gerade Durchschnittslinie, und der Neigungswinkel derselben ist zu berechnen aus der Gleichung:

$$(4) \quad \operatorname{tg} \omega = \frac{dT}{dv} = \frac{p}{R},$$

in welcher letzteren die Grösse p als eine constante Grösse anzusehen ist. Es bilden also in jener krummen Fläche die Linien constanten Volumens und die Linien constanten Druckes zwei Systeme von geraden Linien. Die Temperaturfläche kann daher auch als geometrischer Ort aller Durchschnittspunkte dieser beiden Liniensysteme aufgefasst werden.

Wenn man endlich drittens durch den Punkt J eine horizontale Ebene hindurchlegt, so wird die Temperaturfläche von derselben in einer krummen Linie geschnitten, welche der Gleichung $T = \text{Const.}$ entsprechend, eine Linie constanter Temperatur darstellt und mit dem Namen „Isotherme“ bezeichnet werden kann (Taf. IV

Fig.
die

(5)

und
in d
keli

birg
hor
verg
und
Geb
Jed
Luft
Geb
bes
eins
Zus

Ga
atm
gek
dar

über
Die
Kr
mä
gel
wir

der
Vo

Fig. 2. b). Der Gleichung dieser Isotherme kann man auch die folgende Form geben:

$$(5) \quad pv = \text{Const.},$$

und man erkennt aus derselben, dass die Isotherme eine in der Horizontalebene liegende Hyperbel mit rechtwinkligen Asymptoten bildet.

Betrachtet man die Temperaturfläche als eine Gebirgsoberfläche, so würden die Isothermen krummlinigen horizontalen Fusswegen längs des Gebirgsabhanges zu vergleichen sein, während die Linien constanten Volumens und die Linien constanten Druckes als geradlinig am Gebirgsabhang aufsteigende Wege sich darstellen würden. Jede bestimmte gegebene Aenderung des Zustandes der Luftmasse würde hiernach als eine Wanderung auf dieser Gebirgsoberfläche aufgefasst werden können längs eines bestimmten vorgeschriebenen Weges, dessen einzelne aufeinanderfolgende Punkte die nach einander durchlaufenen Zustände der Luftmasse repräsentiren.

§. 2.

Isothermen des Wasserdampfes.

Die Temperaturfläche der sogenannten vollkommenen Gase ist — wie im vorigen Paragraphen in Bezug auf atmosphärische Luft erklärt wurde, eine überall stetig gekrümmte Fläche. Die Temperaturfläche des Wasserdampfes dagegen ist eine krumme Fläche mit Kanten.

Bei abnehmender Temperatur geht der Wasserdampf über in den tropfbar flüssigen und festen Aggregatzustand. Diesen Uebergängen entsprechen Aenderungen in dem Krümmungsgesetze der Temperaturfläche, welche demgemäss als eine aus mehreren stetig gekrümmten Flächengebieten zusammengesetzte krumme Fläche sich darstellen wird.

Von dem Unterschiede zwischen den Dämpfen und den vollkommenen Gasen gewinnt man eine anschauliche Vorstellung, indem man sich die beiden Temperaturflächen

wiederum als Gebirgsoberflächen vorstellt. In den höheren Regionen würden die Formen dieser beiden Gebirge höchst wahrscheinlich nahezu übereinstimmen, insofern man annehmen darf, dass bei sehr hoher Temperatur der Wasserdampf ein ähnliches Verhalten zeigt wie die permanenten Gase. Weiter unten werden jedoch erhebliche Unterschiede zwischen den beiden Gebirgsformen hervortreten, insofern bei demjenigen Gebirge, welches das Verhalten des Wassers in seinen drei Aggregatzuständen veranschaulicht, die Einförmigkeit des stetig gekrümmten Gebirgsabhangs durch scharfkantige Einschnitte und schroff vorspringende, gesimsartig überhängende Felswände unterbrochen ist, welche der unteren Gebirgsregion einen wesentlich veränderten landschaftlichen Charakter verleihen. Infolge dessen wird auch für die am Gebirgsabhänge entlang laufenden Horizontalwege, welche die Isothermen darstellen, in den unteren Regionen eine von den Isothermen der vollkommenen Gase erheblich abweichende Form sich ergeben.

Wenn überhitzter Wasserdampf eine isothermische Compression erleidet, und das Gesetz, nach welchem bei allmählichem Vorrücken des Kolbens der Druck p mit dem Volumen v sich ändert, durch eine Linie geometrisch dargestellt wird, so zeigt sich, dass diese Linie anfangs einen ähnlichen Verlauf nimmt wie bei atmosphärischer Luft. An derjenigen Stelle jedoch, welche dem Uebergange des Dampfes in den gesättigten Zustand entspricht, wird die Linie eine Ecke bilden (Taf. IV Fig. 2. c.). Bei dieser Stellung des Kolbens beginnt die Condensation, und bei weiterem Vorrücken desselben bleibt der Druck p constant. Das folgende Stück der Isotherme wird daher eine der Volumanaxe OV parallele gerade Linie bilden. Diese gerade Linie MN erstreckt sich bis zu derjenigen Stelle, welche der Condensation des letzten Dampftheilchens entspricht. An dieser Stelle bildet die Isotherme abermals eine Ecke, insofern der Druck des Wassers bei abnehmendem Volumen ausserordentlich rasch zunimmt.

Das letztfolgende Stück der Isotherme wird daher eine in Bezug auf die Abscissenaxe sehr steil ansteigende Curve bilden.

Bei dem Uebergange von der Isotherme T zu der Isotherme $T + dT$ wird jeder von den beiden Eckpunkten M und N ein Linienelement beschreiben, welches einer Kante der Temperaturfläche angehört (Taf. IV Fig. 2. d.). Analoge Kantenbildungen in der Temperaturfläche werden sich an denjenigen Stellen zeigen, welche dem Uebergange aus dem tropfbar flüssigen in den festen Aggregatzustand entsprechen. Hieraus ergibt sich, dass die Temperaturfläche des Wassers in seinen drei Aggregatzuständen nicht wie diejenige der vollkommenen Gase durch eine Gleichung von einfacher Form dargestellt werden kann. Eine solche Gleichung wird vielmehr immer nur für ein mehr oder weniger beschränktes Gebiet der ganzen Temperaturfläche sich aufstellen lassen.

§. 3.

Isobaren und Isothermen des Eisgebietes.

Wenn man durch die Temperaturfläche eine Ebene legt: parallel zur verticalen Temperaturaxe OT und zur horizontalen Volumenaxe OV — also rechtwinklig zur horizontalen Druckaxe OP — so erhält man als Durchschnittslinie der Temperaturfläche mit dieser Verticalebene eine „Isobare“ oder eine Linie constanten Druckes. Eine solche Isobare wird im allgemeinen zwei geradlinige horizontale Strecken enthalten, von denen die obere dem Verdampfen, die untere dem Gefrieren des Wassers entspricht. Da die Horizontallinien in der Temperaturfläche die Isothermen darstellen, so ist von jenen beiden Horizontalstrecken eine jede zugleich eine isothermische Strecke.

So z. B. fällt bei derjenigen Isobare, welche dem constanten Drucke von einer Atmosphäre entspricht, die obere Horizontalstrecke mit der Isotherme von $+100^{\circ}$ (Celsius), die untere mit der Isotherme von 0° (Celsius) zusammen

(Taf. IV Fig. 2. e). Die Länge der oberen Horizontalstrecke repräsentirt die beim Verdampfen eintretende (ungefähr 1650fache) Volumenvergrößerung; die Länge der unteren Horizontalstrecke repräsentirt die beim Gefrieren des Wassers stattfindende Volumenvergrößerung, welche letztere ungefähr 9 Procent beträgt. Denkt man sich durch einen Punkt der unteren Horizontalstrecke eine Verticale gelegt, so erkennt man, dass bei gegebenem Drucke einem bestimmten Werthe des Volumens unter gewissen Umständen drei verschiedene Temperaturen entsprechen können, insofern die Linie constanten Druckes von jener Verticalen dreimal geschnitten wird.

Mit dem Wachsen des Druckes ist eine Zunahme der Temperatur des gesättigten Dampfes und eine Abnahme der Temperatur des schmelzenden Eises verbunden. In einer Linie von constantem Drucke, welcher mehr als eine Atmosphäre beträgt, wird daher die obere Horizontalstrecke eine höhere, die untere dagegen eine tiefere Lage annehmen. Wenn man die Temperaturfläche wiederum als eine Gebirgsoberfläche sich vorstellen wollte, so würde der den Uebergang aus dem tropfbar flüssigen in den festen Aggregatzustand repräsentirende Theil der Gebirgsmasse als eine gesimsartige vorspringende und überhängende Felswand sich darstellen (Taf. IV Fig. 2. f.).

Denkt man sich durch den unteren Theil dieses Temperaturgebirges eine horizontale Ebene gelegt, so erhält man als Durchschnittslinie derselben mit der Oberfläche eine Isotherme, welche ungefähr die in Taf. IV Fig. 2. g. dargestellte Form zeigen würde. Diese Isotherme hat — ebenso wie die Isobare — vier Eckpunkte und zwei geradlinige Strecken, von deren Bedeutung man eine klare Vorstellung gewinnt, indem man sich die Wassermasse aus dem Zustande des überhitzten Dampfes durch isothermische Compression allmählich — zunächst in den festen — hernach in den tropfbar flüssigen Aggregatzustand übergeführt denkt. Der Eckpunkt *M* entspricht dem Uebergange des Dampfes aus dem überhitzten in den gesättigten

Zustand. Die geradlinige Strecke *MN* veranschaulicht den allmählichen Uebergang aus dem dampfförmigen in den festen Aggregatzustand (Schneebildung). Der Eckpunkt *L* bezeichnet den Beginn des erst bei höherem Drucke eintretenden Schmelzens, und die geradlinige Strecke *LK* veranschaulicht den allmählichen Uebergang aus dem festen in den tropfbar flüssigen Aggregatzustand.

Die Isothermen des Eisgebietes unterscheiden sich also von den in Taf. IV Fig. 2. g. durch die punktirte Linie repräsentirten Isothermen der höheren Temperaturen dadurch, dass an der Stelle des einen Eckpunktes *J* bei den ersteren die drei Eckpunkte *N*, *L*, *K* auftreten. Den Uebergang von der ersteren zu der letzteren Gruppe bildet eine bestimmte Isotherme, welche um 0.00744 Grad oberhalb der Isotherme von 0° (Celsius) liegt. Die letztere selbst ist also noch zu der Gruppe der Isothermen des Eisgebietes zu zählen. Jene Uebergangsisotherme von + 0.00744 Grad (Celsius) entspricht derjenigen Temperatur, bei welcher eine Wassermasse gefriert, oder eine Eismasse schmilzt, wenn dieselbe unter dem dieser Temperatur entsprechenden Dampfdruck sich befindet. (Vgl. §. 5).

Während die Isothermen im allgemeinen mit horizontalen Fusswegen auf der Oberfläche eines Gebirges verglichen werden konnten, erscheint dieser Vergleich hinsichtlich der Isothermen des Eisgebietes insofern nicht zutreffend, als die letzteren streckenweise an der Unterflache einer überhängenden Felswand entlang laufen.

Der Temperatur von 0.00744 Grad (Celsius) entspricht ein Dampfdruck von 0.006 Atmosphären. Wenn man die in Taf. IV Fig. 2. f. angedeutete Construction der Isobaren nach der Seite der kleineren Drucke weiter fortsetzte, so würde sich — wie weiter unten nachgewiesen werden soll — ergeben, dass bei dem Drucke von 0.006 Atmosphären die beiden Horizontalstrecken zusammenfallen, insofern eine jede von beiden in die geradlinige Strecke der Isotherme von + 0.00744 Grad (Celsius) hineinfällt. Bei noch kleinerem Drucke nimmt die Isobare die in Taf. IV

Fig. 2. h. dargestellte Form an. Diese Linie enthält nur eine geradlinige horizontale Strecke, entsprechend dem directen Uebergange aus dem dampfförmigen in den festen Aggregatzustand.

§. 4.

Kanten der Temperaturfläche.

Denkt man sich in Taf. IV Fig. 2. f. die Construction der Isobaren, oder in Taf. IV Fig. 2. g. die Construction der Isothermen weiter fortgesetzt, so erkennt man: dass den Eckpunkten jener Linien die Kanten der Temperaturfläche entsprechen. Diese Kanten bilden zugleich die Grenzlinien für die drei Flächengebiete, welche den drei verschiedenen Aggregatzuständen entsprechen. Jedoch grenzen diese drei Flächengebiete nicht unmittelbar an einander; sondern dieselben sind durch drei Uebergangsgebiete von einander getrennt (Taf. IV Fig. 2. i, k l.). Jedes dieser drei Uebergangsgebiete hat die Form einer cylindrisch gekrümmten Fläche, deren erzeugende gerade Linie der Volumenaxe parallel ist, erscheint also in der Richtung der letzteren gesehen als eine Linie (Taf. IV Fig. 2. k).

In Bezug auf die Wasserkante *JW* und die Dampfkante *LD* darf man annehmen: dass dieselben in einer bestimmten Höhe — nach Cagniard de la Tour schon in der Höhe der Isotherme von $+ 410^{\circ}$ (Celsius) — entweder mit einander zusammenhängen oder in der Fläche verlaufen; insofern bei sehr hohen Temperaturen höchst wahrscheinlich ein Unterschied zwischen tropfbar flüssigem und dampfförmigem Aggregatzustande überhaupt nicht mehr existirt.¹⁾

Jedem bestimmten Punkte der Temperaturfläche entspricht ein bestimmtes Werthsystem der drei Coordinaten p , v , T , und durch diese drei Werthe ist im allgemeinen auch der Zustand der ganzen Masse eindeutig

1) Andrews: „Ueber die Continuität der gasigen und der flüssigen Zustände der Materie.“ Pogg. Ann. Ergbd. V. p. 64.

bestimmt. Einen bemerkenswerthen Ausnahmefall jedoch bildet die Gesamtheit derjenigen Punkte, welche der geradlinigen Strecke *JKL* der Isotherme von $+0.00744^{\circ}$ (Celsius) oder der Isobare von 0.006 Atmosphären angehören. Diese in Taf. IV Fig. 2. k. durch den Punkt *J* repräsentirte Strecke entspricht denjenigen Werthen des Druckes und der Temperatur, bei welchen das Wasser in allen drei Aggregatzuständen gleichzeitig existiren kann.¹⁾ Wenn zwar durch irgendeinen gegebenen Punkt dieser Strecke auch Druck, Temperatur und Volumen der ganzen Masse gegeben sind, so ist doch der innere Zustand derselben hierdurch noch keineswegs genügend bestimmt, insofern die Kenntniss des Gesamtvolumens noch nicht ausreicht zur Bestimmung des Verhältnisses, in welchem Dampf, Wasser und Eis mit einander gemischt sind. Da aber die innere Wärme des Dampfes beträchtlich grösser ist als die des Wassers, und die des letzteren wiederum grösser als die des Eises, so ist mit der Lage jenes Punktes die innere Wärme des Gemisches noch keineswegs gegeben; vielmehr werden einem und demselben Punkte dieser Strecke unendlich viele verschiedene Werthe der inneren Wärme entsprechen können.

So würde z. B. der Punkt *K* dieser Strecke ebenso wohl denjenigen Zustand bezeichnen können, in welchem eine Wassermasse von 1 Kgr. Gewicht sich befindet, wenn infolge des Gefrierens der ganzen Masse ihr Volumen um 9 % zugenommen hat, als auch denjenigen Zustand, in welchem diese Wassermasse sich befinden würde, wenn infolge partieller Verdampfung ihr Volumen um 9 % sich vergrössert hat. Im letzteren Zustande aber würde die Masse an innerer Wärme ungefähr 80 Wärmeeinheiten mehr enthalten als im ersteren Zustande.

Diese geradlinige isothermische und isobarische Strecke *JKL* (Taf. IV Fig. 2. i, l.) bildet in ihrer ganzen Längenausdehnung zugleich eine Kante der Temperaturfläche,

1) Der Punkt *J* (Fig. 2. k.) wurde von J. Thomson aus obigem Grunde der „triple point“ genannt.

und da diese Kante vor allen übrigen Linien und Kanten der Temperaturfläche durch die obengenannten bemerkenswerthen Eigenschaften sich auszeichnet, so soll dieselbe im Folgenden die „Hauptkante der Temperaturfläche“ genannt werden. (Nach Analogie der von J. Thomson für den in Taf. IV Fig. 2. k. mit *J* bezeichneten Punkt eingeführten Benennung könnte dieselbe auch die „Triplexkante“ genannt werden.)

Die Dampfkante *LD* könnte man auch die „Nebelkante“ nennen, insofern die beginnende Condensation durch Nebelbildung sich charakterisirt, und die Wasserkante *JW* könnte man die „Regenkante“ oder die „Thaukante“ nennen, insofern das Product der vollendeten Condensation als Regen oder Thau sich darstellt. Die Kante *FJ* kann aufgefasst werden als diejenige Linie, in welcher das Gefrieren des Wassers beginnt, und aus diesem Grunde die „Frostkante“ genannt werden. Die Kante *SK* kann aufgefasst werden als diejenige Linie, in welcher das Schmelzen des Eises beginnt, und aus diesem Grunde die „Schmelzkante“ genannt werden. Die Kante *RK* kann die „Reifkante“ oder „Schneekante“ genannt werden, insofern das Product des directen Ueberganges aus dem dampfförmigen in den festen Aggregatzustand als Reif oder Schnee sich darstellen würde.

Es liegt übrigens in der Natur der Sache, dass in den obigen Figuren die richtigen Verhältnisse nicht wiedergegeben werden konnten. Denn wenn man z. B. der Strecke *JK*, um dieselbe überhaupt deutlich erkennbar zu machen, auch nur eine Länge von einem Millimeter geben wollte, so würde man in einer nach diesem Maasstabe richtig ausgeführten Zeichnung der Strecke *KL* schon eine Länge von mehr als zwei Kilometern geben müssen.

§. 5.

Flächenwinkel an der Hauptkante.

Nach dem Clapeyron-Clausius'schen Gesetze kann die Beziehung zwischen Druck und Temperatur des gesättigten

Wasserdampfes ausgedrückt werden durch die Differentialgleichung:

$$(1) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{r}{AuT},$$

in welcher r die Verdampfungswärme des Wassers, u die bei der Verdampfung eintretende Volumenvergrößerung, $A = \frac{1}{424}$ das Wärmeäquivalent eines Meterkilogrammes bedeutet. Dem Werthe $T = 273$ (oder $t = 0$) entsprechen die Werthe: $r = 606.5$ und $u = 210.66$.¹⁾ In der Isotherme von 0° (Celsius) würde also der obige Differentialquotient den folgenden Werth annehmen:

$$(2) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{424 \cdot 606.5}{210.66 \cdot 273} = 4.4715.$$

Wenn die in [Taf. IV Fig. 2. k. durch den Punkt J repräsentirte Hauptkante genau in der Isotherme von 0° läge, so würde der obige Werth zugleich die Tangente des in jener Figur mit φ bezeichneten Winkels darstellen. Da in Wirklichkeit — wie weiter unten sich ergeben wird — der Punkt J in der Isotherme von $+0.00744^\circ$ liegt, so bedarf der obige Quotient, um die Grösse $\operatorname{tg} \varphi$ genau darzustellen, noch einer geringfügigen Correction, welche man leicht ausführen kann, indem man die der Temperatur $T = 273.00744$ (oder $t = +0.00744$) entsprechenden Werthe der Grössen r und u nach den Tabellen durch Interpolation bestimmt, und mit diesen Werthen die obige Rechnung wiederholt; man erhält dann für den Winkel φ die genauere Gleichung:

$$(3) \quad \operatorname{tg} \varphi = 4.483, \text{ oder: } \varphi = 77^\circ 25'.$$

Die Gleichung (1) kann auch auf den Uebergang aus dem festen in den tropfbar flüssigen Aggregatzustand angewendet werden, sobald darin statt u die beim Schmelzen eintretende (negative) Volumenvergrößerung, und statt r die Schmelzwärme des Eises substituirt wird. Bei atmo-

1) Zeuner: „Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie.“

sphärischem Drucke und der diesem Drucke entsprechenden Schmelztemperatur von 0° (Celsius) hat die Schmelzwärme des Eises die Grösse:¹⁾

$$(4) \quad l = 80.$$

Beim Schmelzen vermindert sich das Volumen der Masse um die Grösse:

$$(5) \quad u = 0.00109 - 0.001 = 0.00009 \text{ Cbm.}$$

Wenn man in der Gleichung (1) demgemäss ($-u$) an die Stelle von ($+u$) und l statt r setzt, so erhält man für die Beziehung zwischen Druck und Schmelztemperatur die Differentialgleichung:

$$(6) \quad \frac{dp}{dT} = - \frac{l}{AuT},$$

in welcher die Grössen l und u als Functionen von T zu betrachten sind. Der Temperatur $T = 273^{\circ}$ entsprechen die in den Gleichungen (4) und (5) angegebenen Werthe, und nach Substitution derselben erhält man für den obigen Differentialquotienten den Werth:

$$(7) \quad \frac{dp}{dT} = - \frac{424 \cdot 80}{0.00009 \cdot 273} = - 1380545.$$

Einer Druckvergrösserung um 1380545 Kgr. pro □ M. (oder 133.6 Atmosphären) würde hiernach eine Erniedrigung der Schmelztemperatur um 1° (Celsius) entsprechen, wenn angenommen werden dürfte, dass der Differentialquotient $\frac{dp}{dT}$ bei dieser Temperaturänderung den obigen constanten Werth beibehält.²⁾ In Bezug auf den zwischen der Frostkante und der Schmelzkante liegenden Flächenstreifen, welcher das Gemisch von Eis und Wasser repräsentirt (Taf. IV Fig. 2.i.), ergibt sich hieraus, dass derselbe in der Nähe der Hauptkante um einen sehr kleinen Neigungswinkel von der Horizontalebene abweicht, insofern einer sehr beträchtlichen Druckvergrösserung eine

1) Wüllner: Experimentalphysik. Zweite Auflage. III. p. 548.

2) Clausius: Mechanische Wärmetheorie. Zweite Auflage. I. p. 173.

äusserst geringe Senkung der Isotherme des Schmelzpunktes entspricht. Dem in Taf. IV Fig. 2. k. mit ψ bezeichneten Winkel fehlt daher nur eine sehr kleine Grösse an einem rechten Winkel.

Einer Druckverminderung um 1 Kgr. würde nach Gleichung (7) eine Erhöhung der Schmelztemperatur um $\frac{1}{1380545}$ Grad entsprechen. Wenn also der Druck von der Grösse $p = 10333$ Kgr. abnimmt bis zu der Grösse $p = 62.58$ Kgr., so steigt der Schmelzpunkt von der Isotherme $t = 0^\circ$ bis zu der Isotherme:

$$(8) \quad t = \frac{10333 - 62.58}{1380545} = + 0.00744.$$

Da bei dieser Temperatur der Druck des gesättigten Wasserdampfes ebenfalls 62.58 Kgr. (oder 0.006 Atmosphären) beträgt, so ergibt sich hieraus in Bezug auf die Lage der Hauptkante: dass dieselbe zusammenfällt mit der geradlinigen Strecke der Isotherme von $+ 0.00744^\circ$ und der Isobare von 0.006 Atmosphären.

Die Reifkante HK (Taf. IV Fig. 2. i.) kann aufgefasst werden als diejenige Linie, in welcher der directe Uebergang des Eises in den dampfförmigen Zustand beginnt. Um die Gleichung (1) auf die Verdampfung des Eises anzuwenden, hat man $(r + l)$ an die Stelle von r und $(u - u)$ an die Stelle von u zu setzen. Man erhält dann für die Beziehung zwischen Druck und Verdampfungstemperatur des Eises die Differentialgleichung:

$$(9) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{r + l}{A(u - u) T}.$$

In der Isotherme von 0° (Celsius) nimmt dieser Differentialquotient den folgenden Werth an:

$$(10) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{424(606.5 + 80)}{(210.66 - 0.00009) 273} = 5.06,$$

von welchem der für die Isotherme $t = + 0.00744^\circ$ (Celsius) zu berechnende Werth nur um eine verschwindend kleine Grösse verschieden ist. Für den in Taf. IV Fig. 2. k.

mit ω bezeichneten Winkel erhält man hiernach die Gleichung:

$$(11) \quad \operatorname{tg} \omega = 5.06, \quad \text{oder:} \quad \omega = 78^\circ 50'.$$

Der Winkel ω ist also um $1^\circ 25'$ grösser als der Winkel φ .¹⁾ Hieraus folgt: dass die Hauptkante in dem Theile KL eine einspringende Kante bildet — in dem Theile JK dagegen eine vorspringende Kante.

Für die drei Winkel: φ , ψ , ω wird man natürlich von den obigen wesentlich verschiedene Werthe erhalten, sobald man bei der Construction der Temperaturfläche für eine der beiden Coordinaten p und T ein anderes Maasssystem einführt. Wenn z. B. der Druck von einer Atmosphäre als Druckeinheit gewählt, und mit n die Zahl der Atmosphären bezeichnet wird, so ist:

$$(12) \quad dp = 10333 \cdot dn$$

zu setzen, und nach diesem Maasssysteme würde man für jene Winkel die folgenden Gleichungen erhalten:

$$(13) \quad \operatorname{tg} \varphi = 0.000434 \quad \text{oder:} \quad \varphi = 0^\circ 1' 30''.$$

$$(14) \quad \operatorname{tg} \psi = 133.6 \quad \text{oder:} \quad \psi = 89^\circ 34'.$$

$$(15) \quad \operatorname{tg} \omega = 0.00049 \quad \text{oder:} \quad \omega = 0^\circ 1' 41''.$$

§. 6.

Discontinuität beim Ueberschreiten der Hauptkante.

Im allgemeinen wird eine gegebene Zustandsänderung stets aufgefasst werden können als Bewegung eines Punktes längs einer bestimmten Linie in der Temperaturfläche. In der Form dieser Bahnlinie prägt sich das Gesetz aus, nach welchem die Zustandsänderung erfolgt.

Wenn in jedem Punkte der Temperaturfläche durch die zugehörigen Werthe der drei Coordinaten mit der Lage des Punktes zugleich auch der Zustand der Masse eindeutig bestimmt wäre, so könnte eine jede zusammenhängende Linie in der Temperaturfläche als Repräsentant einer stetigen Zustandsänderung betrachtet werden, in-

1) Vgl. Kirchhoff. Pogg. Ann. CIII. p. 206.

sofern der Zurücklegung eines unendlich kleinen Wegelementes immer nur unendlich kleine Aenderungen aller derjenigen Grössen entsprechen würden, welche den Zustand der Masse charakterisiren. Auch an solchen Stellen, wo jene Linie etwa eine Kante der Temperaturfläche durchschneidet, würde dieselbe immer noch als Darstellung einer stetigen Zustandsänderung gelten können, obwohl das Gesetz derselben beim Ueberschreiten der Kante im allgemeinen eine plötzliche Aenderung erleiden wird.

Nach §. 4 repräsentirt die Hauptkante in ihrer ganzen Längenausdehnung den singulären Ausnahmefall, in welchem die oben erwähnte Vorbedingung nicht erfüllt ist. Jedem bestimmten gegebenen Punkte der Hauptkante entspricht zwar ein bestimmtes Werthsystem der drei Coordinaten p , v , T ; aber jedem von diesen Werthsystemen können unendlich viele verschiedene Werthe der inneren Wärme U entsprechen. Es kann also hier eine Zustandsänderung stattfinden, ohne von gleichzeitiger Aenderung der Coordinaten begleitet zu sein.

Wenn man das die Hauptkante durchschneidende, unendlich kleine Linienstück MN als Bahnelement des in der Temperaturfläche sich bewegenden Zustandspunktes betrachtet, so ergibt sich, dass bei dem Uebergange von M nach N die Grösse U sprungweise aus einem grösseren in einen kleineren Werth übergeht, während Druck, Volumen und Temperatur gleichzeitig nur unendlich kleine Aenderungen erleiden (Taf. IV Fig. 2. m.). Der unmittelbar oberhalb der Hauptkante liegende Anfangspunkt M repräsentirt ein Gemisch von Wasser und Dampf; der unmittelbar unterhalb der Hauptkante liegende Punkt N repräsentirt ein Gemisch von Eis und Dampf. Jedem dieser beiden Punkte entspricht ein bestimmter Werth von U , und diese beiden Werthe sind um eine endliche Grösse von einander verschieden, welche einen Maximalwerth von mehr als 80 Wärmeeinheiten erreicht, wenn die Uebergangsstelle nach dem Punkte K hin verlegt wird. Einer stetigen Aenderung der Grösse U würde eine

discontinuirliche Bewegung des Zustandspunktes entsprechen. Derselbe würde bei seiner Ankunft an der Uebergangsstelle plötzlich zum Stillstande gelangen, um an dieser Stelle so lange zu verweilen, bis jene Aenderung der Grösse U sich vollzogen hat, und erst nach Beendigung derselben seine Bewegung längs des unterhalb der Hauptkante liegenden Theiles der Bahnlinie weiter fortsetzen.

Zur Veranschaulichung dieser Discontinuität könnte man sich die Temperaturfläche längs der ganzen Länge der Hauptkante aufgeschnitten denken und die letztere als eine aus zwei unendlich nahe bei einander liegenden Parallelkanten zusammengesetzte Doppelkante auffassen.¹⁾ Die zwei Parallelkanten könnte man sich durch eine Kluft getrennt denken, deren Tiefe an der Stelle K ein Maximum erreicht und von da nach beiden Seiten hin bis auf Null abnimmt — wobei jedoch der Ausdruck Tiefe nicht im räumlichen, sondern im figürlichen Sinne zu nehmen sein würde.

§. 7.

Adiabatische Ueberschreitung der Hauptkante.

Bei adiabatischer Ausdehnung eines Gemisches von Wasser und Dampf nehmen Temperatur und Druck stetig ab bis zu dem Augenblicke, in welchem die sinkende Temperatur den Werth: $t = + 0.00744^{\circ}$ (Celsius) erreicht. In diesem Augenblicke beginnt das Wasser zu gefrieren, und die hierbei freiwerdende Wärme wird ein ferneres Sinken der Temperatur so lange verhindern, als noch ein Theil der Masse im tropfbar flüssigen Zustande sich befindet. Die Adiabate wird daher an der Stelle M , wo dieselbe die Hauptkante erreicht, einen Eckpunkt bilden, und das nun folgende Stück der Adiabate wird als geradlinige horizontale Strecke mit der Hauptkante selbst zusammenfallen (Taf. IV Fig. 2. n.). Nachdem das Gemisch

1) C. Neumann: Vorlesungen über die mechanische Wärmetheorie. p. 159.

von Wasser und Dampf in ein Gemisch von Eis und Dampf sich verwandelt hat, beginnen Temperatur und Druck von neuem zu sinken. Der Endpunkt der horizontalen Strecke MN bildet daher einen zweiten Eckpunkt der Adiabate.

Die Bewegung des Zustandspunktes längs der horizontalen Strecke MN repräsentirt eine Zustandsänderung, bei welcher ein Theil des Wassers gefriert, während gleichzeitig der andere Theil in Dampf verwandelt wird. Die beim Gefrieren des ersteren freiwerdende Wärmequantität wird zur Verdampfung des letzteren in Anspruch genommen. Wenn mit x_1 das dem Anfangspunkte M entsprechende Dampfgewicht bezeichnet wird, und mit x_2 die Grösse, welche das Dampfgewicht am Ende jener Zustandsänderung erreicht hat, so ist $(1 - x_2)$ das Gewicht des gefrierenden Theiles und $(x_2 - x_1)$ das Gewicht des verdampfenden Theiles der ursprünglich vorhanden gewesenen tropfbar flüssigen Masse. Die Verdampfung des letzteren Theiles erfordert die Wärmequantität:

$$(1) \quad Q = r (x_2 - x_1),$$

und die beim Gefrieren des ersteren frei werdende Wärmequantität hat eben dieselbe Grösse:

$$(2) \quad Q = l (1 - x_2).$$

Durch Gleichsetzung der obigen beiden Werthe erhält man eine Gleichung, welche, nach x_2 aufgelöst, die folgende Form annimmt:

$$(3) \quad x_2 = \frac{l + r x_1}{l + r}.$$

Der Verwandlung von $(x_2 - x_1)$ Kgr. Wasser in Dampf entspricht eine Volumenzunahme von der Grösse:

$$(4) \quad v_2 - v_1 = u (x_2 - x_1),$$

und die hierbei von dem Dampfdrucke verrichtete mechanische Arbeit hat die Grösse:

$$(5) \quad \mathcal{A} = p u (x_2 - x_1).$$

Dieser in Taf. IV Fig. 2. n. durch die schraffierte Rechteckfläche dargestellten Arbeit entspricht die Wärmequantität:

$$(6) \quad q = A p u (x_2 - x_1).$$

Hierin ist $p = 62.58$, $u = 210$, $l = 80$, $r = 606.5$ zu setzen, und nach Substitution dieser Werthe kann man den obigen Gleichungen auch die folgenden Formen geben:

$$(7) \quad x_2 = 0.1165 + 0.8835 \cdot x_1,$$

$$(8) \quad v_2 - v_1 = 24.5 (1 - x_1),$$

$$(9) \quad q = 3.61 (1 - x_1).$$

Wenn z. B. anfangs die ganze Masse im tropfbar flüssigen Zustande sich befand, so ist $x_1 = 0$ zu setzen, und man erhält für diesen Fall die Werthe:

$$x_2 = 0.1165, \quad v_2 - v_1 = 24.5, \quad q = 3.61.$$

Bei adiabatischem Uebergange eines Kilogrammes Wasser in ein Gemisch von Eis und Dampf werden also 0.1165 Kgr. verdampfen und 0.8835 Kgr. gefrieren. Von der inneren Wärme werden hierbei 3.61 Wärmeinheiten in äussere Arbeit umgewandelt, und die in Taf. IV Fig. 2. n. durch die Länge MN repräsentirte Volumenvergrößerung beträgt 24.5 Cbm.

§. 8.

Schlussbemerkung.

Als Resultat ergibt sich aus den vorstehenden Untersuchungen die theoretische Möglichkeit: das Verhalten des Wassers in seinen drei verschiedenen Aggregatzuständen durch ein starres geometrisches Gebilde zu veranschaulichen — wenn auch zugegeben werden muss, dass der exacten practischen Ausführung eines solchen Modells wegen Unzulänglichkeit der gegenwärtig vorliegenden Beobachtungsergebnisse zur Zeit noch erhebliche Schwierigkeiten sich entgegenstellen würden.¹⁾

Dasselbe Verfahren, welches hier in Bezug auf das Wasser erklärt wurde, könnte man auch anwenden, um das Verhalten irgend eines anderen Körpers durch ein

1) Ein von dem Herrn Bildhauer Blum zu Aachen ausgeführtes Gypsmodell der Temperaturfläche des Wasserdampfes befindet sich in der Sammlung des hiesigen Polytechnicums.

Modell seiner Temperaturfläche zur Anschauung zu bringen. Als Kern oder Grundform eines solchen Modells würde das hyperbolische Paraboloid betrachtet werden können, welches das Verhalten der sogenannten vollkommenen Gase darstellt. Durch aufgesetzte Mantelstücke würde man das abweichende Verhalten der übrigen Körper veranschaulichen können.

Bei solchen Körpern, welche beim Schmelzen sich ausdehnen — wie z. B. Schwefel, Phosphor u. s. w. — würde an dem betreffenden Modell die Frostkante als einspringende und die Schmelzkante als vorspringende Kante sich darstellen. Statt des vorspringenden Gesimses, welches bei dem Wassermodell das Erstarrungsgebiet repräsentirte, würde bei den Modellen der letztgenannten Körper dieses Gebiet als ein terrassenartiger Absatz sich darstellen.

Wenn für jeden Körper bereits die erforderlichen Beobachtungsergebnisse vorlägen, so würde man nach obiger Methode das Verhalten der verschiedenen Körper beim Wechsel des Aggregatzustandes durch eine Reihe von Gypsmodellen veranschaulichen können — in ähnlicher Weise wie die Natur selbst gewisse Eigenschaften der Körper in ihren Krystallformen geometrisch darstellt.

Aachen, den 28. Juni 1877.

VI. *Manometrische Methode zur Bestimmung des specifischen Gewichts der Gase; von* *G. Recknagel.*

Von zwei gleich hohen vertical aufgestellten Röhren, welche oben offen sind, unten aber communiciren und durch Flüssigkeit von einander abgesperrt sind, möge die eine atmosphärische Luft, die andere ein beliebiges Gas

enthalten. Dann wird im Falle des Gleichgewichts die Sperrflüssigkeit in demjenigen Schenkel höher stehen, welcher das specifisch leichtere Gas enthält, und zwar ist, wenn wir Wasser anwenden, die in Millimetern ausgedrückte Niveaudifferenz gleich der in Kilogrammen ausgedrückten Gewichts-differenz zweier Gassäulen, welche ein Quadratmeter zur Grundfläche und die Höhe der Röhren selbst zur Höhe haben.

Der Beweis für diese Behauptung ergibt sich ohne Schwierigkeit, wenn man bedenkt, dass auf die oberen offenen Enden beider Röhren der Luftdruck mit gleicher Intensität wirkt, und dass sich zu diesem Drucke einerseits das Gewicht der Luftsäule, andererseits das Gewicht der Gassäule summirt, welche vom oberen Ende bis zum Niveau der Flüssigkeit hinabreicht. Beide Säulen hat man sich, wenn man nach der Wirkung ihres Gewichtes auf die Sperrflüssigkeit fragt, über der Flächeneinheit aufgebaut zu denken: dann wird sich das Gleichgewicht in den Röhren so herstellen, dass durch das Gewicht der Wassersäule, welche die Flächeneinheit zur Basis und die Niveaudifferenz zur Höhe hat, die Gewichts-differenz der Gassäulen ausgeglichen wird.

Da endlich eine Wassersäule, welche 1 Mm. hoch über einem Quadratmeter steht, ein Kilogramm wiegt, so ist die Anzahl der gehobenen Millimeter mit der Anzahl der Kilogramme gleich, um welche die Gewichte der ebenfalls auf dem Quadratmeter aufgerichtet gedachten Gassäulen verschieden sind.

2. Es ist nun die Frage zu erörtern, inwieweit die principiell unzweifelhaft bestehende Niveaudifferenz (V) messbar ist.

Sei $1 \pm \delta$ das auf Luft bezogene specifische Gewicht eines Gases, so ist bei einer Höhe h Meter der Röhre:

$$V = h (1 \pm \delta - 1) \alpha \text{ Millimeter Wasser,}$$

wobei α das in Kilogrammen ausgedrückte Gewicht eines Kubikmeters Luft bezeichnet.

Nimmt man an $\alpha = 1.2$ Kgr., $h = 2$ M., so ist:

$$V = \pm 2.4 \delta,$$

so dass sich also bei einer 2 M. langen Versuchsröhre jede unterscheidende Einheit der ersten Decimale des specifischen Gewichts durch 0.24 Mm., jede solche Einheit der zweiten Decimale durch 0.024 Mm. u. s. f. ausdrückt.

Diese Grössen sind nicht so klein, dass man auf Messung derselben verzichten müsste.

Im Folgenden sollen Methoden beschrieben werden, welche sowohl zu genauen Messungen, als zur Demonstration dienen können.

3. Zunächst leuchtet ein, dass die bisher zum Vergleiche hinzugedachte Röhre, welche die Luftsäule enthalten soll, auch fehlen kann, insofern dann die über dem einen Niveau der Sperrflüssigkeit ohnedies befindliche freie Luft die gleichen Dienste thut.

Dadurch reducirt sich der Apparat auf eine Röhre, welche das zu untersuchende Gas enthält und oben offen, unten durch eine Sperrflüssigkeit von der umgebenden Luft abgeschlossen ist.

Ferner schien es zweckmässig, die starre Verbindung zwischen der Versuchsröhre und dem manometrischen Apparate zu lösen und ein selbständiges in Augenhöhe fest aufgestelltes Differentialmanometer durch einen Kautschukschlauch mit der Versuchsröhre zu verbinden.

Diese Anordnung ist einem principiellen Einwande nicht ausgesetzt. Denn ist das innere Niveau des Differentialmanometers, welches in der Höhe a über dem unteren Röhrenende stehen mag, mit diesem Ende durch einen Schlauch verbunden, so kann man sich vorstellen, dass die im Schlauche enthaltene Luftsäule von der Höhe a am inneren Niveau des Manometers zieht, während die vom äusseren Niveau bis zum oberen Röhrenende reichende Luftsäule (von der Höhe $(h - a)$) auf das äussere Niveau drückt. Man hat also, soweit die Luft in Betracht kommt,

die gleiche Wirkung, wie wenn die ganze Luftsäule (h) auf das äussere Niveau drückte, was zu beweisen war.

Auch ergibt sich die Rechtfertigung der Anordnung aus der allgemeineren Erwägung, dass in der Fortführung eines offenen Schlauches vom inneren Niveau eines Differentialmanometers aus nach einem beliebigen anderen Orte, an welchem die Luft mit der am äusseren Niveau befindlichen im freien Gleichgewicht ist, keine Ursache zur Entstehung einer Niveaudifferenz liegt, dass somit eine solche Differenz, wenn sie entsteht, Kunde gibt von beschleunigenden Kräften, welche das freie Gleichgewicht stören, d. h. Luftströmungen erzeugen würden.

Der einzige Unterschied, welchen die neue Anordnung mit sich bringt, besteht darin, dass nun, soweit der Schlauch reicht, die in ihm enthaltene Luft anstatt der Luft der Umgebung mit dem Gase verglichen wird. Bei abweichenden Temperaturen könnten daraus Irrthümer entstehen, auf deren Vermeidung man bei genauen Messungen in unten anzugebender Weise bedacht sein wird.

4. Das Differentialmanometer habe ich in zwei verschiedenen Formen angewendet, welche durch leicht vorzunehmende Veränderungen in einander übergeführt werden können. Die erste Form ist folgende.

Aus einem Messingcylinder von ca. 100 □ Ctm. Bodenfläche und ca. 6 Ctm. Höhe führt nahe über dem Boden ein Kanal nach aussen. In den Kanal ist ein Messingrohr eingeschliffen, welches den Messingbehälter mit einem verticalen Glasylinder von 2.5 bis 3.0 Ctm. Weite und 3 Ctm. Höhe verbindet. Der Messingbehälter soll das innere, der Glasylinder das äussere Niveau enthalten. Einige Centimeter abseits ist senkrecht zum oberen Deckel des Behälters eine Mikrometerschraube angebracht. Dieselbe verschiebt in verticalen Coulissen einen Schlitten, von welchem aus ein Messingdraht zunächst horizontal nach der Mitte des äusseren Niveaus läuft, daselbst vertical abwärts abbiegt und mit einer feinen Spitze endigt.

Die Füllung mit Wasser geschieht durch den Glas-

cylinder selbst oder durch einen im Deckel angebrachten luftdicht verschliessbaren Tubulus, das Ablassen durch einen besonderen Hahn.

Der Schlauch wird an einen vom oberen Theile des Cylindermantels auslaufenden horizontalen Tubulus angesetzt.

Eine auf den Deckel des Behälters aufgesetzte Libelle dient dazu, die Scala vertical zu stellen.

5. Die Versuchsröhre ist 2 M. hoch, vertical aufgestellt und mit drei Hähnen versehen, welche horizontale Kanäle beherrschen. Zwei dienen zur Füllung der Röhre mit Gas, der dritte, an welchen der zum Manometer führende Schlauch angesetzt werden soll, hat ausser der geraden noch eine Kniebohrung, durch welche das innere Niveau des Manometers mit der äusseren Luft in Verbindung gesetzt werden kann.

6. Das Verfahren ist folgendes: Nach Füllung der Versuchsröhre mit dem zu untersuchenden Gase wird der untere der beiden bisher offenen Hähne abgesperrt, am Manometer auf den Nullpunkt eingestellt und dann die Verbindung zwischen dem Manometer und der Versuchsröhre durch Drehen des dritten Hahnes hergestellt.

Mit der nun folgenden Einstellung auf das veränderte äussere Niveau ist der Versuch beendet, wenn man nicht vorzieht, schliesslich noch den Nullpunkt zu controliren, was sehr zu empfehlen ist. Auch dürfte jetzt der geeignete Moment sein, zu untersuchen, ob die im Schlauche enthaltene Luft mit der äusseren im freien Gleichgewicht ist, indem man eine zweite Nullpunktsbestimmung bei (oben) geöffnetem Behälter vornimmt. Führt der Schlauch vom Manometer abwärts, so erhält man, wenn die Temperatur der Luft im Schlauche tiefer ist als die der Umgebung, mit dem Schlauche einen tieferen Nullpunkt als ohne denselben (bei geöffnetem Behälter) und umgekehrt.

7. Als Proben für die erreichbare Genauigkeit der Einstellung sollen hier sechs am 5. Mai d. J. an sechs ver-

schiedenen Füllungen von Leuchtgas vorgenommene Bestimmungen aufgeführt werden.

Die Ganghöhe der Mikrometerschraube war 0.6433 Mm.

Zeit der Bestimmung.	Nullpunkte.	Einstellung auf d. veränderte Niveau.	Differenzen		Differenzen zwischen dem Gewichte eines Cbm. Luft und Leuchtgas.
			in Schraubengängen.	in Millimetern.	
11 ^h — 12 ^h	13.423	11.530	1.893	1.218	0.614 Kgr.
Vormittags.	13.421	11.523	1.898	1.221	0.616 "
	13.427	11.538	1.889	1.215	0.613 "
	12.603	10.710	1.893	1.218	0.614 "
5 ^h — 6 ^h	12.421	10.584	1.837	1.182	0.596 "
Abends.	12.426	10.593	1.833	1.179	0.595 "

Es trat somit die Vermehrung des specifischen Gewichts, welche in der hiesigen Gasfabrik gegen Abend durch Zusatz böhmischer Braunkohle erzielt wird, recht gut zu Tage.

Die letzte Spalte würde genau die Hälfte der vorletzten sein, wenn nicht wegen der Veränderung des inneren Niveaus noch eine Correctur von + 0.011 Mm. anzubringen wäre.

8. Diese Methode hat den Vorzug principieller Einfachheit und die Fehlerquellen liegen beinahe ausschliesslich in der Schraube. Da indessen Einstellungen nöthig sind, welche bei angehaltenem Athem gemacht werden sollen, so fehlt noch einigermaassen die Bequemlichkeit und ausserdem die Verwendbarkeit zur Demonstration.

Beides wird erreicht, wenn man die Mikrometerschraube entfernt und das äussere Niveau in eine geneigte Röhre von kleinem Querschnitt verlegt.

Die Veränderung, welche hierdurch an dem eben beschriebenen Differentialmanometer veranlasst wird, besteht darin, dass in den Kanal, welcher das innere mit dem äusseren Niveau verbindet, nun ein Messingstück eingeschliffen ist, welches zweimal im rechten Winkel abbiegt

(das erste Mal nach oben, dann nach der Seite) und mit einer eingekitteten Glasröhre von 3 bis 4 Mm. Weite und ca. 15 Ctm. Länge endigt. Die Glasröhre ist mit einer Millimetertheilung versehen und durch Drehung verstellbar, so dass ihr beliebige Steigungen zwischen 0 und 15% gegeben werden können.

Durch diese Einrichtung wird es leicht möglich, die Gewichts-differenz eines Gases gegen Luft durch eine Bewegung von 40 und mehr Millimeter Weg sichtbar zu machen.

9. Das Verfahren beginnt nun mit der Aichung des Instruments. Unter den möglichen Methoden, die Steigung der Messröhre oder den absoluten Werth eines Intervalles der Theilung zu ermitteln, halte ich das Eingiessen einer bekannten Menge Flüssigkeit für die beste. Nachdem man so viel Flüssigkeit eingefüllt hat, dass ihr Stand an der Theilung abgelesen werden kann, notirt man diesen, tarirt ein mit der gleichen Flüssigkeit gefülltes Gefäss sammt dem Trichter und giesst von derselben durch den oberen Tubulus so viel in den Behälter des Manometers, dass das äussere Niveau um eine grössere Anzahl von Theilstrichen steigt. Der schliessliche Stand des Manometers wird abgelesen und die eingegossene Menge auf der Wage durch Gewichte ersetzt.

Beispiel. Als in den Behälter von 11.80 Ctm. Durchmesser 15.62 Gr. Wasser von 15° C. eingegossen wurden, rückte das äussere Niveau in der 0.30 Ctm. weiten Messröhre um 33.5 Theilstriche vor.

Zieht man zunächst die 0.164 Cc. ab,¹⁾ welche in die Messröhre einliefen, so bleiben 15.456 Gr., welche in dem cylindrischen Behälter das Niveau um 1.413 Mm. erhöht haben. Da diese Erhöhung sich in der Messröhre durch 33.5 Theilstriche ausdrückte, war bei der gerade vorhandenen Steigung der Werth eines Theilstrichs:

1) Unterlässt man dieses, so erspart man sich die Correctur 10a.

$$\frac{1.413}{33.5} = 0.0422 \text{ Mm.,}$$

oder die Steigung selbst gleich 4.22 %.

Hat man diese Bestimmung bei einstehender Libelle gemacht, so lässt sie sich auch nach Veränderung des Standortes und der Temperatur durch die Stellschrauben allein wiedergewinnen.

Als bei dieser Steigung der Messröhre die Versuchsröhre mit Kohlensäure gefüllt war, wurde nach Herstellung der Communication das äussere Niveau um 29.1 Theilstriche vorwärts getrieben. Dies entspricht einer Druckhöhe von:

$$29.1, 0.0422 = 1.228 \text{ Mm. Wasser,}$$

und der Unterschied zwischen dem Gewichte eines Cubikmeters Kohlensäure und Luft ist demnach:

$$\frac{1.228}{2} = 0.614 \text{ Kgr.}$$

10. Correcturen. a) Das innere Niveau ist um 0.014 Mm. gesunken, diese sind also den 1.228 Mm. hinzuzuzählen. b) Die verglichene Luftsäule war um 1.2 Mm. und die ungefähr 10 Mm. betragende capillare Steighöhe des Wassers kleiner als die 2 M. hohe Säule der Kohlensäure. Es ist demnach der volle Druck einer 11.2 Mm. hohen Schicht Kohlensäure im Betrage von 0.018 Mm. Wassersäule abzuziehen und der Rest als Druckdifferenz zweier Gassäulen von 1.989 M. Höhe aufzufassen. Diese Correctur beträgt -0.012 Mm. c) Hat das Wasser bei dem Versuche die gleiche Temperatur wie bei Aichung des Manometers, so eliminirt sich sein specifisches Gewicht und dessen Abweichung von 1 kann unbeachtet bleiben.

Demnach compensiren sich die Correcturen nahezu.

11. Die Fehlerquellen der zuletzt beschriebenen Methode liegen in der Capillarität.

Durch den absoluten Werth der capillaren Steighöhe würde eine untere Grenze der Steigung gegeben sein, wenn nicht durch die aufwärts gehende Kniebiegung des Messingstückes, in welches die Messröhre eingekittet ist, vorgebeugt wäre.

Die Aenderungen, welche die capillare Steighöhe von seiten der Temperatur erfährt, können durch häufige Controllen des Nullpunktes unschädlich gemacht werden.

Hingegen bleiben diejenigen Veränderungen zu fürchten, welche durch geringe Differenzen in der Weite der Messröhre hervorgebracht werden. Denn wächst der Halbmesser der Messröhre auf einer Strecke von 30 Mm., von 1.5 auf 1.501 Mm., so nimmt die capillare Steighöhe um 0.0068 Mm. ab, und die gesuchte Differenz der specifischen Gewichte wird um 0.003 zu klein.

Da nun die Längen zweier Flüssigkeitssäulen, deren mittlere Querschnitte die Radien 1.5 Mm. und 1.501 Mm. haben, auf 30 Mm. hin nur 0.04 Mm. Unterschied zeigen, so würde die gewöhnliche Kalibrirungsmethode die Fehler nur sehr unvollkommen an den Tag bringen. Hingegen verräth sich der als Beispiel behandelte Fehler des Kalibers durch 0.2 Mm. Längenunterschied, wenn man bei einer Steigung von 3.3% successive mit gewogenen Mengen von Wasser auffüllt. Diese Methode ist also anzuwenden, wenn man die äusserste erreichbare Genauigkeit anstrebt.

Aus derselben Rücksicht erscheint es vortheilhaft, die Bestimmung der Steigung innerhalb desjenigen Intervalls der Messröhre vorzunehmen, welches man beim Versuche selbst benutzen will.

12. Schliesslich ist noch ein Uebelstand zu erwähnen, der sich bei Anwendung von Wasser geltend macht, wenn das Instrument nach sorgfältiger Reinigung der Messröhre (durch wiederholtes Auswaschen mit Natronlauge) mehrere Tage im Zimmer stehen bleibt. Es setzt sich nämlich dann fettiger Staub an der leeren inneren Wand der Röhre an, und das Wasser erfährt an den Stellen, welche es beim Vordringen passiren sollte, Widerstände, die es nicht überwinden kann.

Obwohl nun dieser Misstand sowohl verhütet als unschädlich gemacht werden kann, so beeinträchtigt er doch die Bequemlichkeit in solchem Maasse, dass ich von der Wasserfüllung ganz abgegangen bin und Petroleum anwende.

Die kleine Umständlichkeit, welche dadurch in die Betrachtung kommt, wird bei weitem aufgewogen durch eine Reihe namhafter Vortheile, welche diese ausgezeichnete Flüssigkeit bietet. Das Petroleum hat nur die Hälfte der capillaren Steighöhe des Wassers und auch der Einfluss der Temperatur auf dieselbe scheint weit geringer. Es ist unempfindlich gegen Verstauben und Verfetten der Messröhre, seine Dünnflüssigkeit erhöht die Geschwindigkeit und Genauigkeit der Einstellungen, sein geringes specifisches Gewicht gibt eine weitere Multiplication und seine bläuliche Fluorescenz erhöht auf dunklem Grunde die Sichtbarkeit des Vorgangs.

Dabei ergibt sich, wenn das Verfahren in der vorgeschriebenen Weise durchgeführt wird, der günstige Umstand, dass man das specifische Gewicht des Petroleums zu kennen nicht nöthig hat, da es sich eliminirt.

Werden nämlich zur Bestimmung der Steigung p Gr. Petroleum vom specifischen Gewicht s eingegossen, so ist, wenn man mit q □Ctm. den Querschnitt des Behälters bezeichnet, nahezu:

$$10 \frac{p}{sq} = h \text{ Millimeter}$$

die Erhöhung des inneren Niveaus. Geht hierdurch das äussere Niveau um n Theilstriche vor, so bedeutet ein Theilstrich:

$$\frac{h}{n} \text{ verticale Millimeter Petroleum}$$

oder:

$$\frac{h}{n} s = 10 \frac{p}{nq} \text{ Millimeter Wasser.}$$

Verwendet man diese Reductionszahl uncorrectirt, so erspart man die unter 10a aufgeführte Correctur wegen Veränderung des inneren Niveaus.

13) Es folgen hier die Resultate dreier Versuche, welche bei zwei verschiedenen Steigungen mit drei verschiedenen Füllungen von Kohlensäure angestellt worden sind, während die manometrische Flüssigkeit Petroleum war.

Reduc- tionszahl. $10 \frac{p}{nq}$	Null- punkt.	Obere Ablesung.	Millimeter Wasser.	Correctur. (10 b)	Differenz der Gewichte eines Cbm. Kohlen- säure und Luft.
0.05112	19.9	43.9	1.227	-0.007	0.610
0.02717	49.45	94.7	1.229	"	0.611
"	49.5	94.7	1.228	"	0.6105

Da der Zustand der Luft bei dem ersten Versuche durch einen Druck von 738.0 Mm., eine Temperatur von 16.2° C., eine Dunstspannung von 10.5 Mm., bei dem zweiten und dritten durch die analogen Grössen:

738.8 Mm.; 17.0°; 11.0 Mm.

gegeben war, so berechnen sich für das Gewicht eines Cubikmeters Luft die Zahlen:

1.180; 1.178; 1.178 (Kgr.)

und das Gewicht eines Cubikmeters Kohlensäure wird:

1.790; 1.789; 1.7885.

Geht man von der Zahl 1.9775 (Kgr.) aus, welche Regnault durch Wägungen als das Gewicht eines Cubikmeters reiner Kohlensäure von 0° C. und 760 Mm. Spannkraft gefunden hat, und berechnet das Gewicht eines Cubikmeters mit Wasserdampf gesättigter Kohlensäure von 17° C. und 738.8 Mm. Spannkraft, so findet man als Summe der Ausdrücke:

$$1.9775 \frac{738.8 - 14.4}{(1 + 0.00367 \cdot 17) 760} = 1.7733$$

und:

$$0.625 \cdot 1.293 \frac{14.4}{(1 + 0.00370 \cdot 17) 760} = 0.0144,$$

von welchen der erstere die Dichtigkeit der trockenen Kohlensäure, der letztere die des beigemischten Wasserdampfes darstellt, die Zahl:

1.7877.

Die gute Uebereinstimmung dieser Zahl mit den oben gefundenen beweist, dass es leicht gelingt, das in der Versuchsröhre wirksame Gas hinreichend rein zu erhalten, wenn man anders über einen kräftigen Gasstrom verfügt.

Bei den mitgetheilten Versuchen wurde die mit Luft erfüllte, innen feuchte Versuchsröhre mit dem luftfreien Entwicklungsapparat in Verbindung gesetzt, nach 10 Minuten reichlicher Gasentwicklung auf einige Minuten oben geschlossen, dann nochmals 5 Minuten lang geöffnet. Nach solchem Verfahren wurde das oben austretende Gas von Kalilauge stets ohne allen Rückstand absorbirt.

14. Vergleicht man die beschriebene Methode mit den beiden bisher bekannten, so steht sie der Methode der Wägungen an erreichbarer Genauigkeit jedenfalls nach, übertrifft sie aber so weit an Einfachheit, dass, während jene die Ruhe und Hülfsmittel des Laboratoriums in hohem Grade beansprucht, diese zu den leichtesten Vorlesungsversuchen gezählt werden darf.

Die Methode der Ausflussgeschwindigkeiten hingegen steht ihr sowohl an Einfachheit als Genauigkeit nach, da z. B. selbst bei Ausflusszeiten über 3 Minuten durch einen Fehler von einer Secunde in einer der Zeitbestimmungen das gesuchte Verhältniss der Dichtigkeiten von Kohlensäure und Luft um 0.013 geändert würde.

16. Andere Anwendungen des Differentialmanometers. An die Demonstration der Dichtigkeit eines beliebigen Gases reiht sich leicht der Nachweis, dass die Dichtigkeit erwärmter Luft unter gleichem Drucke geringer ist als die der kälteren.

Die Versuchsröhre erhält zu diesem Zwecke einen Dampfmantel¹⁾ und besitzt nun vier horizontale Mündungen, an jedem Ende zwei, von welchen eine obere und eine untere dem Mantel, die beiden anderen der Versuchsröhre selbst angehören.

Durch den Mantel wird aus einem tubulirten Metallgeschirr mittelst eines Kautschukschlauches Wasserdampf geleitet, die Versuchsröhre ist während der Erwärmung oben offen, unten geschlossen und wird nach vollendeter

1) Die hier beschriebenen Apparate können in zweckentsprechender Ausführung von dem Münchener Mechaniker Carl Stollnreuther bezogen werden.

Erwärmer
meter

Bei
Aussch

In
bestimm
siedend
sowohl

17
Folger
aufmer

St
dem M
das G
erhält
entgeg

De
untere
zu ein
das G

D
schlos
mit de
Druck
als in

D
der un
Veren

1)
Ende d
Druck
differen
die Ei
 $v = \sqrt{\quad}$
Luft b

Erwärmung durch Drehen des Hahnes mit dem Manometer in Verbindung gesetzt.

Beträgt die Steigung 3.35%, so erhält man einen Ausschlag von 24 bis 25 Theilstrichen.¹⁾

In ähnlicher Weise kann die Dichtigkeit der Dämpfe bestimmt werden, welche sich bei Atmosphärendruck aus siedenden Flüssigkeiten entwickeln. Der Dampf ist dann sowohl durch die Röhre als durch den Mantel zu leiten.

17. Schliesslich möchte ich noch auf eine weitere Folgerung des im Vorhergehenden angewandten Principis aufmerksam machen.

Stellt man die Verbindung der Versuchsröhre mit dem Manometer oben her statt unten und setzt unten das Gas mit der umgebenden Luft in Communication, so erhält man Niveaudifferenzen von gleicher Grösse, aber entgegengesetztem Vorzeichen.

Der Grund dieser Erscheinung liegt darin, dass vom unteren Niveau aus die hier gleichen Drucke nach oben zu einerseits um das Gewicht der Luft, andererseits um das Gewicht einer gleichhohen Gassäule abnehmen.

Demgemäss hat man beispielsweise am oberen geschlossenen Ende einer mit Kohlensäure gefüllten, unten mit der Luft in Verbindung stehenden Röhre geringeren Druck, bei Leuchtgas und warmer Luft grösseren Druck als in der das obere Ende umgebenden Luft.

Dieser Versuch erklärt die Steigkraft und die Form der unten offenen Luftballons und den Einfluss, welchen Verengungen, die im oberen Theile verticaler Ventilations-

1) Derselbe Versuch kann zum Beweise dienen, dass am unteren Ende offener verticaler Röhren, welche wärmere Luft enthalten, der Druck geringer ist als der Druck der umgebenden Luft. Diese Druckdifferenz (p Kgr. auf das $\square M$) veranlasst das Einströmen und ist für die Einströmungsgeschwindigkeit v maassgebend nach der Formel $v = \sqrt{\frac{2gp}{\delta}}$, worin δ das Gewicht eines Cubikmeters der einströmenden Luft bezeichnet.

röhren angebracht werden, auf die Einströmungsgeschwindigkeit der Luft ausüben.

Kaiserslautern, den 9. Juni 1877.

VII. Ueber die Disaggregation des Zinns.

Schon früher ist die Beobachtung gemacht worden, dass Orgelpfeifen nach längerem Gebrauch brüchig werden und zerfallen. In ähnlicher Weise sind, wie Oudemans¹⁾ mittheilt, Platten von reinem Zinn, welches höchstens 0.3% Blei und Eisen enthielt, bei dem Transport auf der Eisenbahn von Rotterdam nach Moskau in strenger Kälte in kleine, dem Schwefelmolybdän ähnliche Stücke zerfallen.

Neuerdings ist nach einer gütigen Mittheilung des k. Feuerwerkslaboratoriums in Spandau daselbst eine ähnliche Erscheinung beobachtet worden. Eine grössere Quantität (295 Kgr.) Zinnblech bekam blätterige Austreibungen und zerbröckelte an denselben in kleine Stückchen. Aehnlich, nur schwächer, litten später grössere Quantitäten (1950 Kgr.) Billeton-Zinnblöcke. Die Lagerräume waren durchaus trocken; das Zinn enthielt nur Spuren fremder Metalle, keinen Schwefel und Phosphor, auch kein Zinnoxid. Nach den Angaben des Hrn. Dr. Petri lässt sich das Zinn leichter pulverisiren, als Zinnfeile aus unverändertem Zinn, und entwickelt mit Säure schneller Wasserstoff. Innerhalb der Lagerungszeit war ein strenger Winter nicht eingetreten, auch dauerte die Disaggregation fort.

Es scheinen nach allen diesen Beobachtungen wohl die wiederholten kleinen Erschütterungen, vereint mit öfteren stärkeren Temperaturwechseln, z. B. bedeutenden Abkühlungen, bei dieser Disaggregation wesentlich mitzuwirken.

Die Red.

1) Chem. Jahresber. 1872. p. 256.

1877.

I. J.
Batter
sche

Vor b
der na
der Ley
man ku
wiedera
tiv, bal
musste
Zeichen
sehr me
des, der
Einfluss
Interess
noch in
isoliren
erhalten
nicht g
zuweise
den lä
erwiese
fast nu

1) I
2) c
sowie r
ladungen
Ann. d